

Thèse

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Reena RAMACHANDRAN

pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université

SYNTHESE D'AMIDES γ - CETONIQUES
ET ETUDE DES INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES
CHEZ CES COMPOSES

Soutenue le Juin 1971 devant la Commission d'Examen :

Président :	Y. GRAFF
Examineurs :	B. WOJTKOWIAK
	H. QUINIOU
	R. CHIRON

Thèse

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Reena RAMACHANDRAN

pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université

SYNTHÈSE D'AMIDES γ -CÉTONIQUES
ET ÉTUDE DES INTERACTIONS INTRAMOLÉCULAIRES
CHEZ CES COMPOSÉS

Soutenue le Juin 1971 devant la Commission d'Examen :

Président : Y. GRAFF

Examineurs : B. WOJTKOWIAK
 H. QUINIOU
 R. CHIRON



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de NANTES, sous la direction de Monsieur le Professeur GRAFF.

Je lui exprime ma sincère gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour le soutien qu'il m'a accordé pendant le temps de ces recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur WOJTKOWIAK pour les précieux conseils qu'il m'a donnés et pour m'avoir admise plusieurs mois dans son laboratoire pour l'enregistrement de spectres.

J'exprime aussi ma reconnaissance à Monsieur le Professeur QUINIOU, qui a bien voulu examiner mon travail, et qui me fait l'honneur de siéger dans mon jury.

Je remercie particulièrement Monsieur CHIRON de l'aide sincère qu'il m'a apportée en recherche ou sur le plan personnel, et de la peine qu'il s'est donnée pour m'aider à la rédaction de cette thèse.

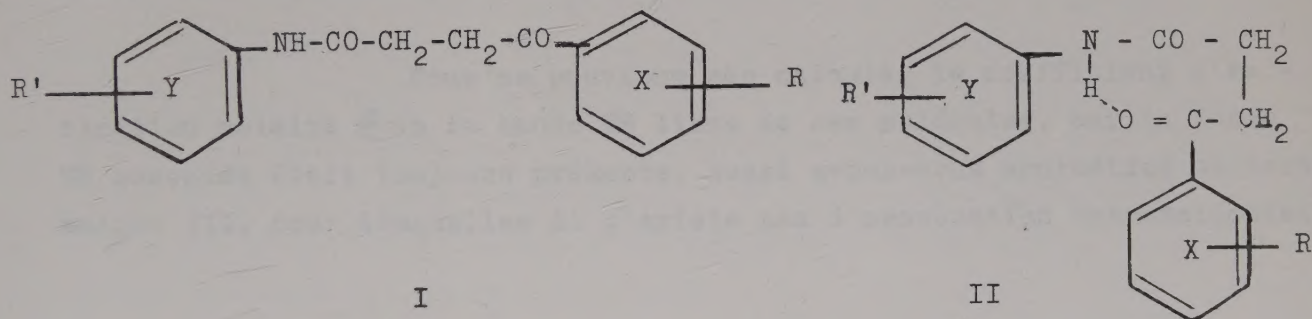
J'assure aussi de ma gratitude les chercheurs et les techniciens du laboratoire pour leur aide amicale et pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée.

J'adresse enfin mes remerciements au Centre International des Stages - PARIS - pour la bourse qu'il m'a accordée pendant cette période.

INTRODUCTION

Ces dernières années de nombreux travaux ont été réalisés pour déterminer la structure des amides cétoniques(1,2,3,4,5). Le laboratoire de son côté s'était intéressé aux céto-amides du type I et quelques-uns de ces composés y avaient été préparés (6,7,8,9). Nous avons fait la synthèse d'un grand nombre d'autres, substitués en méta ou en para, en utilisant la même méthode de préparation, à savoir l'action d'amines primaires sur des γ -lactones β,γ -éthyléniques.

Nous avons observé que le modèle moléculaire montrait la possibilité d'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre le C = O cétonique et le N-H, selon le schéma suivant :



Nous avons alors supposé que ces molécules peuvent exister sous forme linéaire I ou fermée II, et il nous a paru intéressant de faire une étude infra rouge de ces composés en solution diluée et en utilisant des solvants non polaires, afin d'éviter les interactions intermoléculaires et solvant-soluté. Nous avons travaillé dans le domaine d'absorption de la vibration NH, vers $3200-3500\text{ cm}^{-1}$, avec des concentrations de l'ordre de $10^{-4}\text{ mole.l}^{-1}$, et avec une cellule de 9,28 cm d'épaisseur. Le solvant choisi a été le tétrachlorure de carbone, car il est le seul suffisamment apolaire et transparent dans le domaine étudié. On observe une bande ν NH libre à 3440 cm^{-1} et une bande ν NH associée vers 3360 cm^{-1} , montrant l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Cette der-

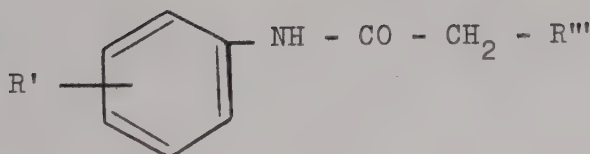
nière bande présente de grands déplacements vers les hautes ou les basses fréquences selon l'importance de l'association.

A la concentration utilisée, l'effet de dilution a une influence négligeable sur la variation du rapport de l'intensité de la bande ν NH libre à celle de la bande ν NH associée : on peut donc considérer que toute association intermoléculaire est éliminée. Nous avons observé que la position de la bande associée et le rapport des intensités des deux bandes étaient très sensibles aux effets électroniques donneurs ou attracteurs d'électrons des différents substituants R et R' placés en méta ou en para sur les deux noyaux aromatiques.

Nous avons remarqué que les substituants R ont une influence plus grande sur l'importance de l'association que les substituants R'. Nous avons étudié qualitativement différents paramètres :

$\Delta\nu$ = différence de fréquence ν NH libre - ν NH associée; $\nu_{\frac{1}{2}}$ = largeur à demi-hauteur de la bande associée, ainsi que le rapport des intensités des deux bandes, et la surface S de la bande associée.

Nous ne pouvions pas calculer le coefficient d'extinction molaire ϵ de la bande NH libre de ces molécules, car la forme NH associée était toujours présente. Aussi avons-nous synthétisé certaines amides III, pour lesquelles il n'existe pas d'association intramoléculaire.



III

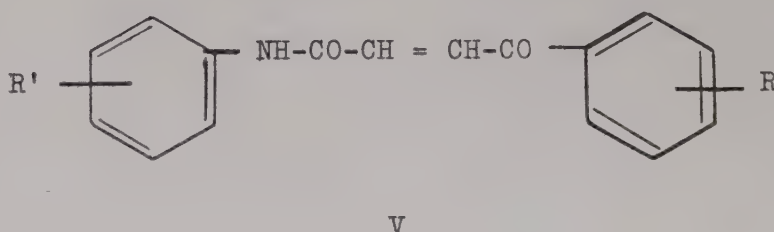
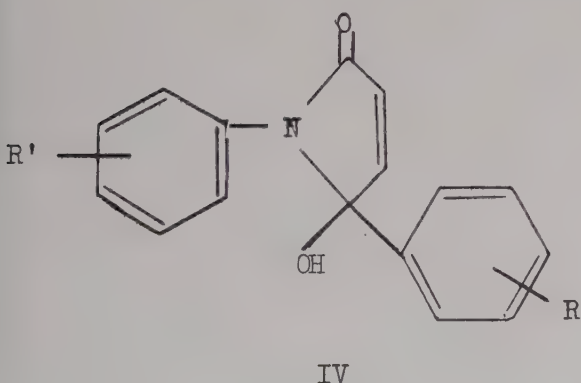
Le coefficient ϵ de ces composés a servi à calculer le pourcentage de forme libre I et associée II dans les amides étudiées.

Si les N-arylamides portent en γ une fonction cétone aliphatique et non aromatique, les spectres obtenus sont comparables aux précédents.

Il n'en est plus de même si, gardant la fonction cétone aromatique, on examine le cas d'amides dérivées d'amines aliphatiques. Le spectre est alors plus complexe et il présente 3 bandes : une bande NH libre, une autre due à l'association $\text{NH} \dots \text{O} = \text{C}$ déjà rencontrée, et une autre attribuée à une interaction du type $\text{NH} \dots \pi$ avec les électrons du noyau aromatique X.

Nous avons également étudié certains composés ortho-substitués sur le noyau Y. Ils sont plus complexes en raison des effets stérique et d'interaction intramoléculaire entre les 2 substituants en ortho; nous avons essayé de montrer l'influence de ces effets sur l'association intramoléculaire "normale" entre le $\text{C} = \text{O}$ cétonique et le groupe NH.

Enfin nous avons élargi le travail à la série insaturée qui s'est révélée plus complexe en raison de la présence de la double liaison. Nous avons montré que, si on essaie de préparer les amides correspondantes par action des magnésiens sur les N-aryl maléimides, on aboutit à une forme cyclique IV, tandis que préparée par action d'une amine sur les chlorures d'acides aryl-4 oxo-4 butène -2-oïques, on obtient bien une amide linéaire V.



Nous avons aussi observé l'existence d'une interaction du type $\text{NH} \dots \pi$ sur ces derniers composés.

Cette thèse rassemble tous ces résultats et se divisera donc en trois parties /

1 - Synthèse des produits :

- a) N-arylamides γ -cétoniques
- b) N-alkylamides γ -cétoniques
- c) N-arylamides de formule III
- d) N-arylamides de la série insaturée.

2 - Etude spectroscopique des N-arylamides γ -cétoniques :

- I - En phase solide.
- II - En phase liquide.
 - a) Choix des conditions opératoires.
 - b) Mesure des paramètres.
 - c) Effets des substituants R et R'
 - d) Relations entre les paramètres mesurés et les constantes de Hammett.
 - e) Calcul du ξ de la bande NH libre.

3 - Etude des autres amides :

- a) Cas des N-arylamides γ -substituées par une fonction cétone aliphatique.
- b) Cas des N-alkylamides γ -cétoniques.
- c) Cas des N-arylamides γ -cétoniques ortho-substituées
- d) Cas de la série insaturée.

PREMIERE PARTIE

=====

SYNTHESE DES PRODUITS

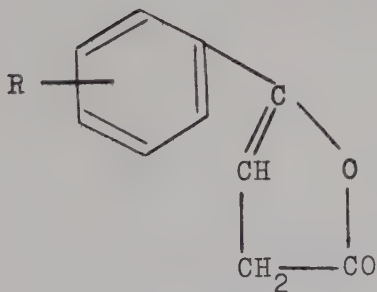
Ces types d'amides γ -cétoniques ont été déjà préparés au laboratoire de 2 façons : (7)

- a) Action d'organo-magnésiens sur des imides N-substitués.
- b) Action d'amines primaires sur des γ -lactones β,γ -éthyléniques,

Nous avons choisi la seconde réaction, en raison de sa facilité et des bons rendements auxquels elle donne lieu.

Les lactones sont obtenues par déshydratation d'acides γ -cétoniques, selon la méthode déjà indiquée (7) (10).

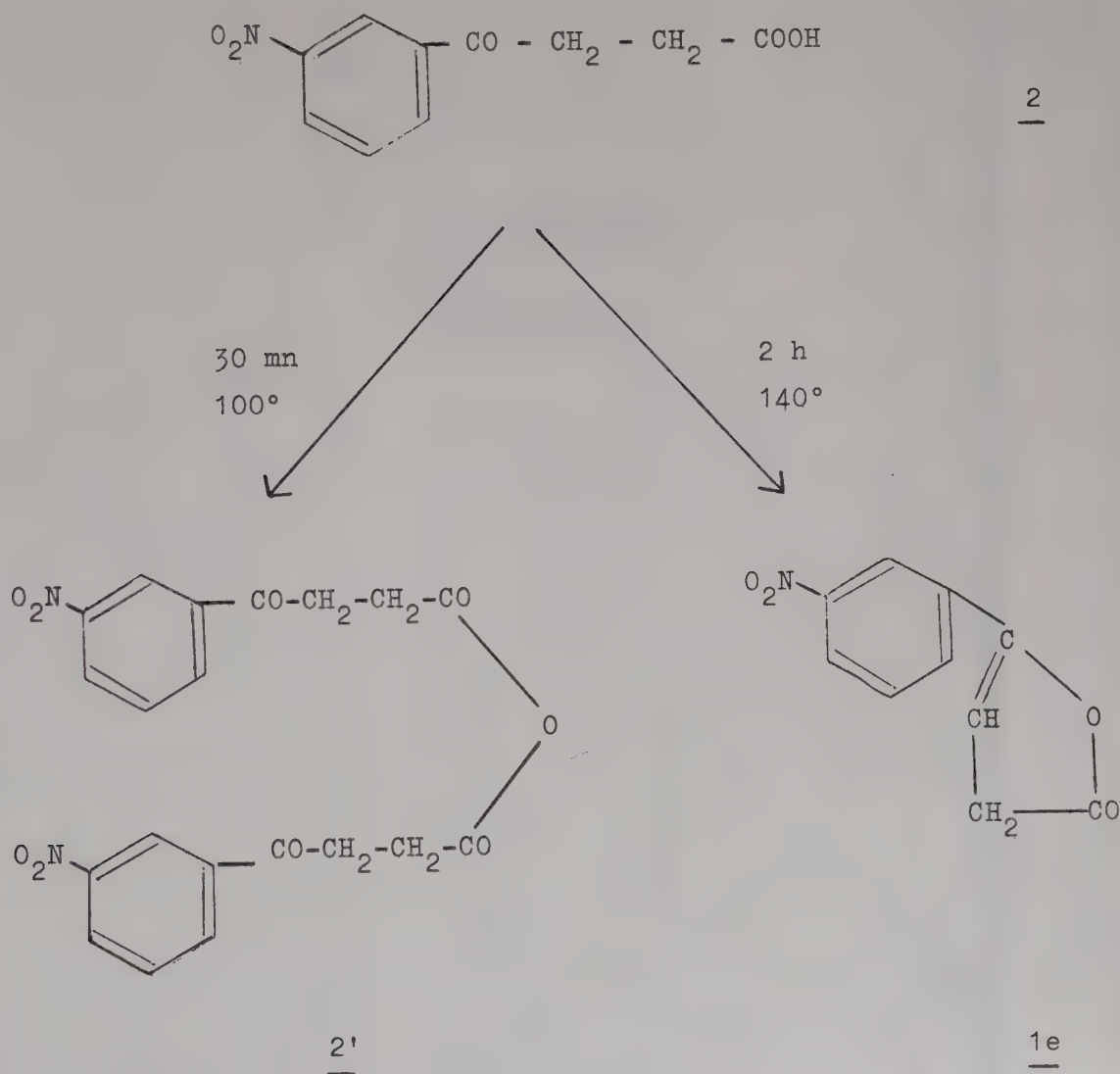
Nous avons ainsi préparé les lactones suivantes (γ CO vers 1800 cm^{-1}) :

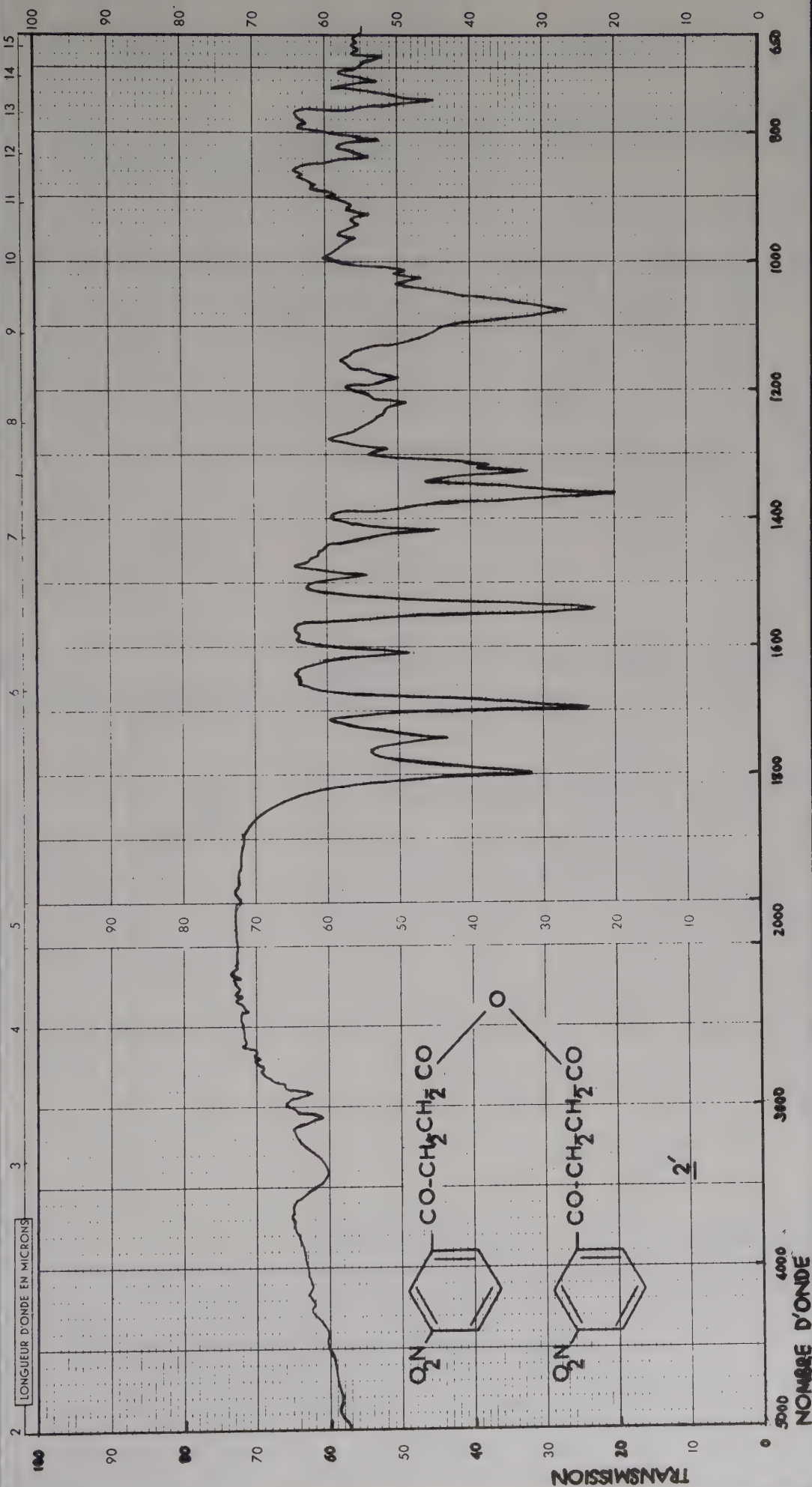


- 1a : R = H
- 1b : R = p-OCH₃
- 1c : R = p-CH₃
- 1d : R = p-Br

A partir de l'acide m-nitrophényl-4 oxo 4- butanoïque 2, et par chauffage à 100° au sein de l'anhydride acétique pendant 30 minutes, on obtient l'anhydride 2', identifié par son spectre infra rouge qui présente deux bandes caractéristiques à 1800 et 1743 cm^{-1} (fonction anhydride) et une bande à 1690 cm^{-1} (fonction cétone).

La lactone correspondante 1e, déjà connue (7), s'obtient par un chauffage de 2 heures à 140°, mais elle est difficile à purifier. Nous avons donc préféré dans ce cas utiliser l'anhydride pour préparer les amides correspondantes.





REFERENCE

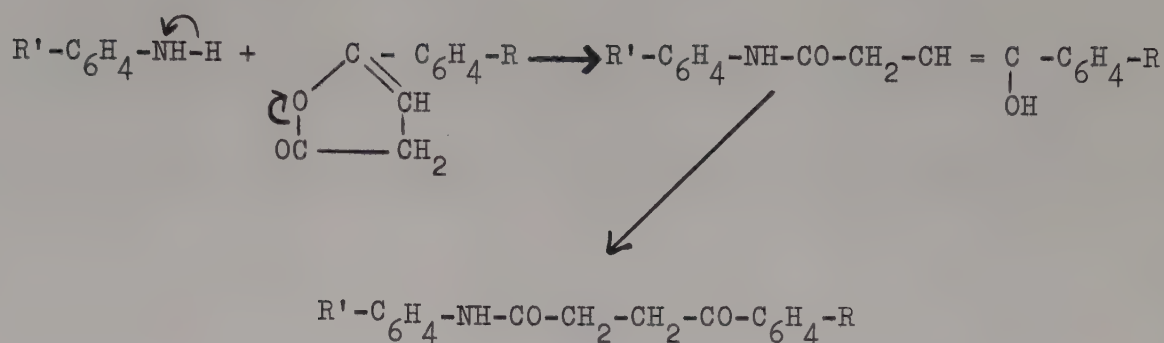
NUMERO
DATE
OPERATEURPHASE
EPAISSEUR
REMARQUES

FORMULE

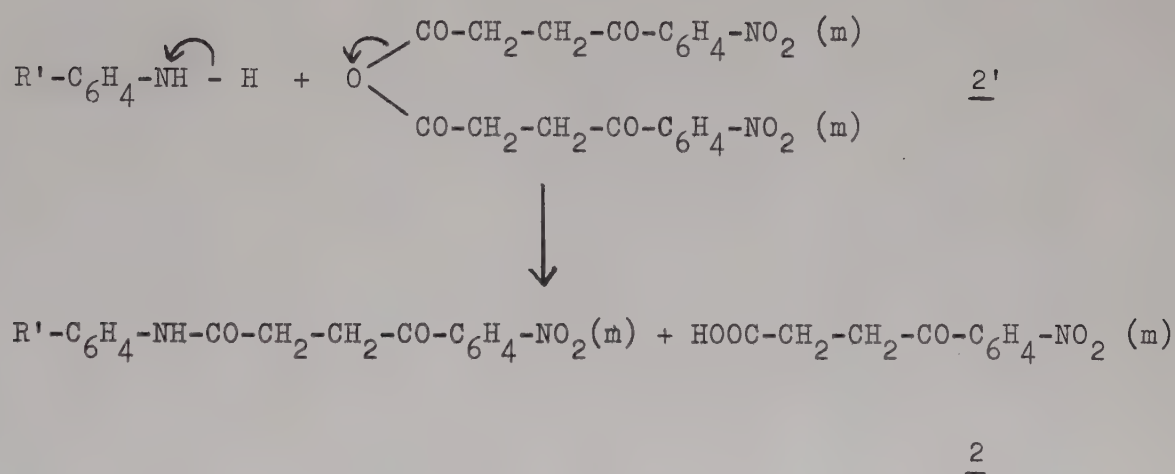
ECHANTILLON
REFERENCEAligner sur l'index
de la table

A - Obtention des N-arylamides γ -cétoniques :

Les amides sont obtenues par action des amines sur les lactones selon le schéma suivant:

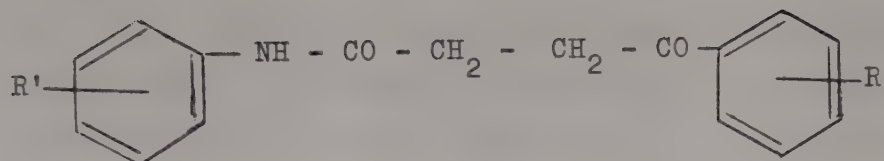


L'anhydride 2' réagit aussi avec les amines pour donner des amides et l'acide 2



L'action des amines sur les lactones ou l'anhydride est très rapide, et donne de bons rendements; de plus les produits obtenus sont en général faciles à isoler et à purifier. Les composés préparés sont présentés dans le tableau I.

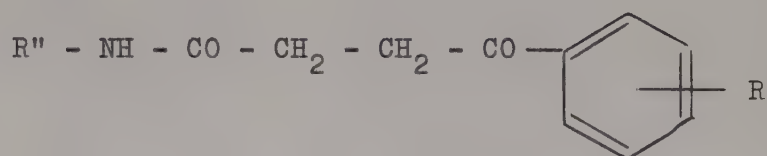
- T A B L E A U I -
=====



R' \ R						
	H	p. CH ₃	p. OCH ₃	p. Br	m. NO ₂	
H	<u>3</u>	<u>19</u>	<u>35</u>	<u>51</u>	<u>61</u>	
o - CH ₃	<u>4</u>	<u>20</u>	<u>36</u>			
m - CH ₃	<u>5</u>	<u>21</u>	<u>37</u>	<u>52</u>		
p - CH ₃	<u>6</u>	<u>22</u>	<u>38</u>	<u>53</u>	<u>62</u>	
o - OCH ₃	<u>7</u>	<u>23</u>	<u>39</u>			
m - OCH ₃	<u>8</u>	<u>24</u>	<u>40</u>	<u>54</u>		
p - OCH ₃	<u>9</u>	<u>25</u>	<u>41</u>	<u>55</u>	<u>63</u>	
o - OH	<u>10</u>	<u>26</u>	<u>42</u>			
m - OH	<u>11</u>	<u>27</u>	<u>43</u>			
p - OH	<u>12</u>	<u>28</u>	<u>44</u>			
o - Br	<u>13</u>	<u>29</u>	<u>45</u>			
m - Br	<u>14</u>	<u>30</u>	<u>46</u>	<u>56</u>	<u>64</u>	
p - Br	<u>15</u>	<u>31</u>	<u>47</u>	<u>57</u>	<u>65</u>	
m - NO ₂	<u>16</u>	<u>32</u>	<u>48</u>	<u>58</u>		
p - NO ₂	<u>17</u>	<u>33</u>	<u>49</u>	<u>59</u>	<u>66</u>	
p - N(CH ₃) ₂	<u>18</u>	<u>34</u>	<u>50</u>	<u>60</u>	<u>67</u>	

B - Obtention des N-alkylamides γ -cétoniques :

Nous avons également préparé quelques amides aliphatiques par action des amines correspondantes sur les lactones 1. Ces amides sont présentées dans le tableau n° II, et leur formule est la suivante :



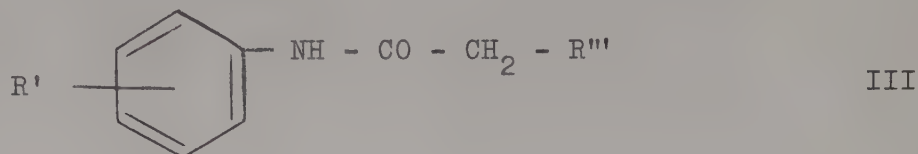
Avec $R'' = CH_3$, seule l'amide 76 où $R = p-OCH_3$ a pu être préparée. En effet, si $R'' = CH_3$ et $R = H, p-CH_3, p-Br$, les amides correspondantes se cyclisent spontanément en hydroxy-pyrrolidinone ainsi que l'ont montré récemment R. CHIRON et Y. GRAFF (7).



R	R''	CH ₃	C ₂ H ₅	n - C ₃ H ₇	iso - C ₃ H ₇	n - C ₄ H ₉	iso - C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	CH ₂	CH ₂ =CH-CH ₂
H			68							
p-CH ₃			69	70	71	72	73	74	75	
p-OCH ₃		76	77	78		79	80	81	82	
p-Br			83							

C - N-arylamides de formule III :

Pour l'étude spectroscopique présentée dans la partie suivante, nous avons eu besoin d'amides de formule III, qui ne contiennent pas le groupement C = O cétonique, de façon à éviter toute association intramoléculaire.

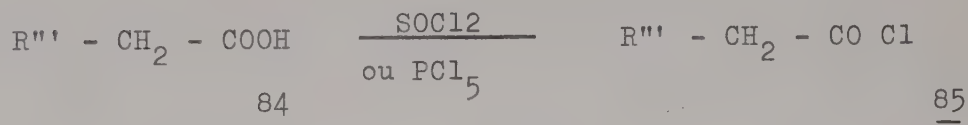


Ces amides ont été obtenues par action d'amines primaires sur des chlorures d'acides.

1 - Préparation des chlorures d'acides :

Les acides 84a, 84b s'obtiennent par réduction selon Clemmensen des acides γ -cétoniques correspondants.

Les acides 84c et 84d sont des produits commerciaux.



84a et 85a : $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$

84b et 85b : $\text{R}'' = \text{p.CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$

84c et 85c : $\text{R}'' = \text{CH}_3 -$

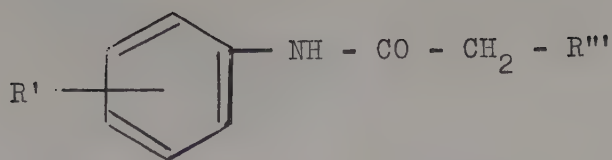
84d et 85d : $\text{R}'' = \text{CH}_3 - \text{CH}_2$

Les chlorures d'acides 85 s'obtiennent de façon classique par action du chlorure de thionyle sur les acides 84a, 84b et 84d, et par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide 84c.

2- Obtention des amides :

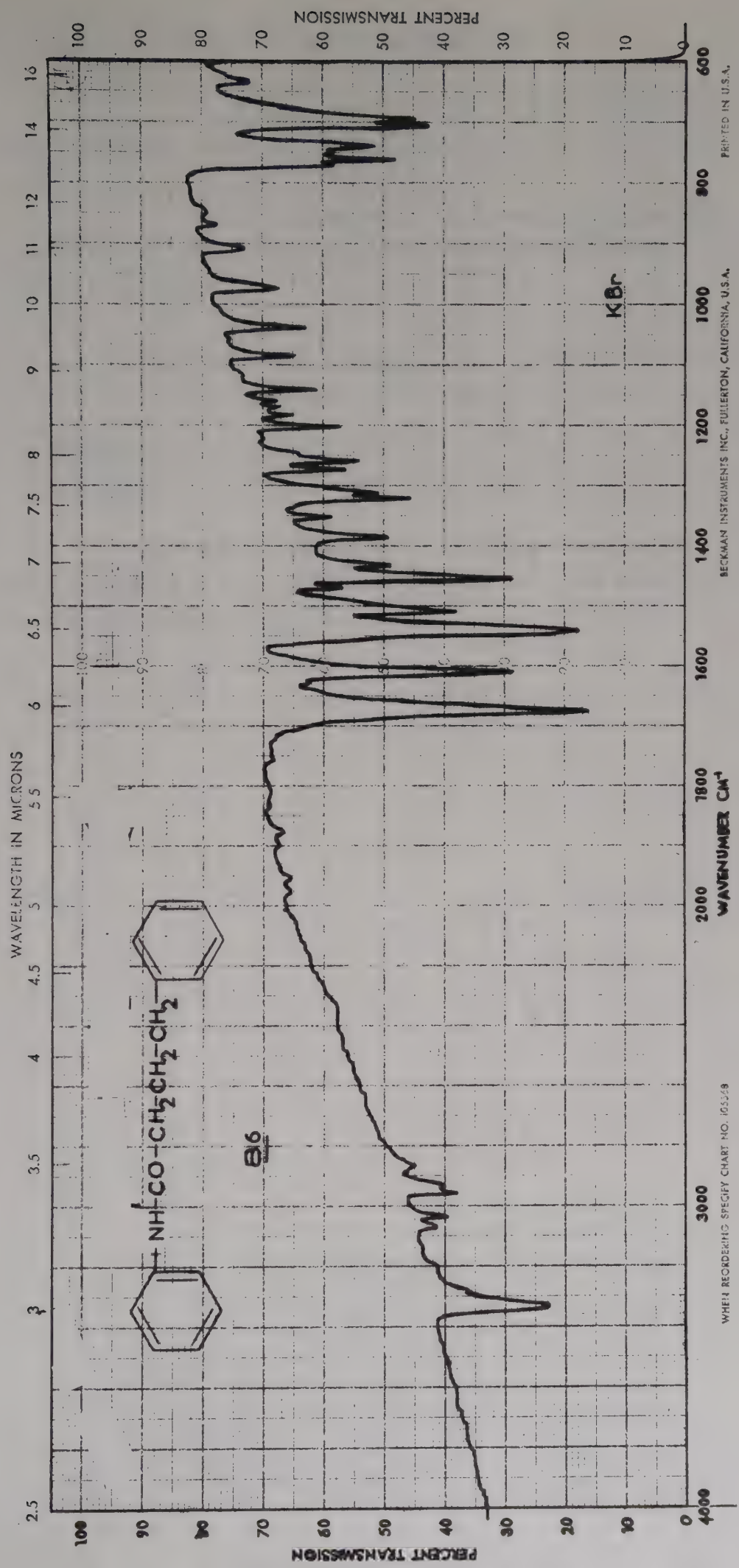
Le chlorure d'acide 85 est utilisé à l'état brut, et ajouté à froid, à une solution d'arylamine dans l'éther.

Nous avons ainsi préparé les amides présentées dans le tableau III.



N°	R'	R'''
<u>86</u>	H	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
<u>87</u>	H	$\text{p} \cdot \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
<u>88</u>	$\text{p} \cdot \text{OCH}_3$	$\text{p} \cdot \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
<u>89</u>	H	$\text{CH}_3 -$
<u>90</u>	$\text{p} \cdot \text{OCH}_3$	$\text{CH}_3 -$
<u>91</u>	H	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$
<u>92</u>	$\text{p} \cdot \text{OCH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$

Ces amides ont été identifiées par leur point de fusion, l'analyse et leur spectre infra-rouge. Le spectre de l'amide 86 est présenté à titre d'exemple.



WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 165558

BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.

D - Amides γ -cétoniques en série insaturée :

Nous avons également préparé quelques produits en série insaturée, dans le but d'étudier l'effet de la double liaison.

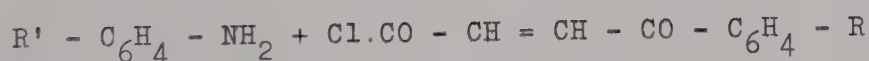
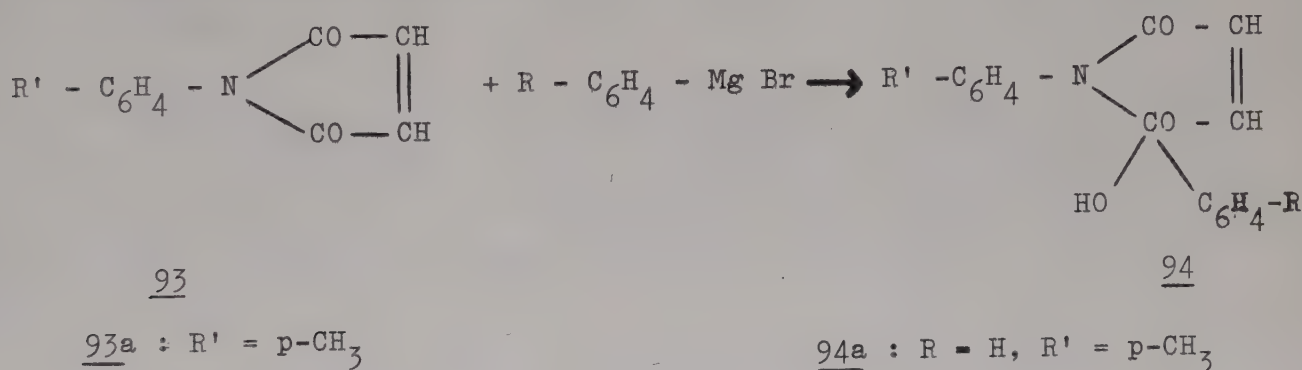
Dès le départ, il y avait un problème de structure à résoudre; en effet, des résultats contradictoires ont été récemment publiés à ce sujet.

- En 1965, W.I. AWAD et coll. (4) déclarent obtenir les N-aryl aryl-4 oxo-4 butène-2 amides 96 par les 2 méthodes suivantes :

réaction 1 : Action d'organo-magnésiens sur des N-aryl maléimides 93.

réaction 2 : Action de chlorures d'acides 95 sur des amines.

- En 1967, A. QUEEN et A. REIPAS, à propos de la première réaction, affirment que les produits isolés sont des N-aryl hydroxy-5 aryl-5 Δ^3 pyrrolinones-2 94 (5)



95

95a : R = H

95b : R = p-Br



96

96a : R = R' = H

96b : R = p-Br, R' = H

96c : R = H, R' = m-OCH₃

Nous avons repris ce travail et nous avons obtenu

1) Réaction 1 : Par action du bromure de phényl-magnésium sur l'imide 93 a on obtient un produit dont le point de fusion et l'analyse correspondent aux données de la littérature.

Le spectre infra-rouge, enregistré à l'état solide, ne présente qu'une seule bande dans la région des carbonyles, à 1700 cm^{-1} . Si ce produit était l'amide 96 on aurait 2 bandes dans cette région, pour les 2 carbonyles, ainsi qu'une bande amide II vers $1520\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre ultra-violet ne montre qu'une seule bande vers 226 nm . Dans le cas de l'amide 96, on attendrait une bande vers 240 nm due à l'absorption du groupe benzoyle.

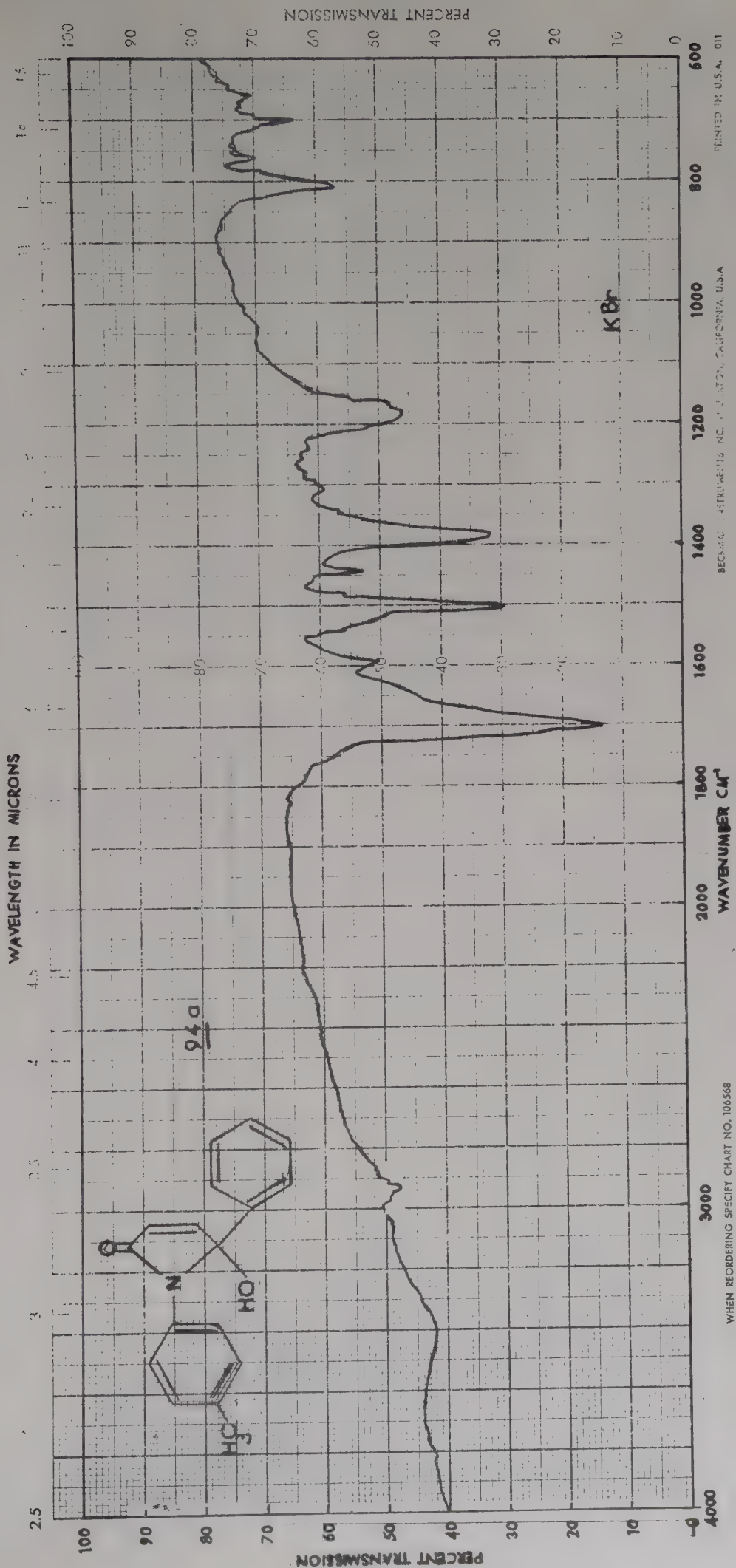
Cette réaction a donc conduit à l'hydroxy-pyrrolinone 94a. Comme nous nous intéressons aux amides linéaires, nous avons alors essayé l'autre méthode.

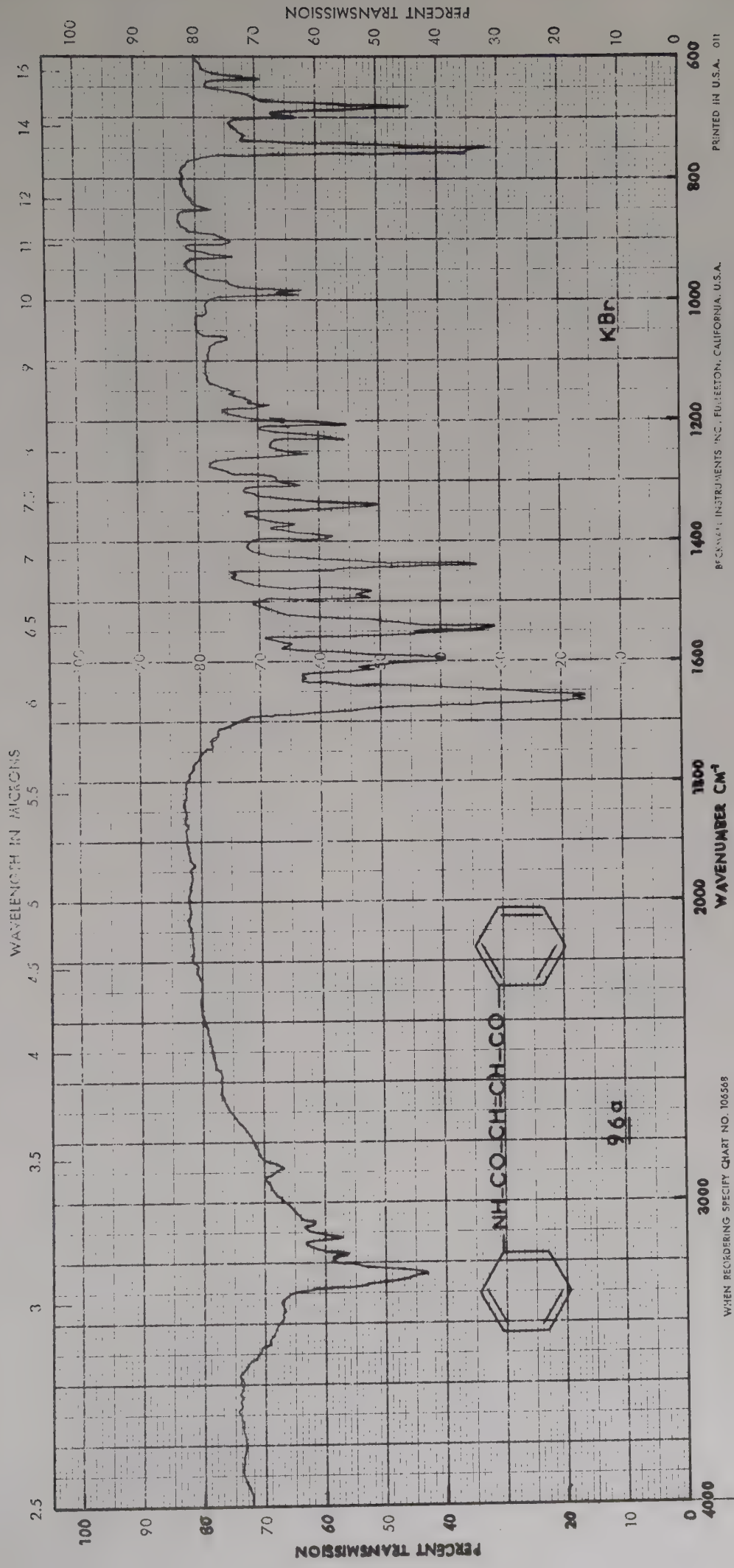
2) Réaction 2 : Par action des chlorures d'acides 95a et 95b sur l'aniline et la m-anisidine nous avons préparé les amides 96a, 96b et 96c identifiés par l'analyse et la spectroscopie. Leurs spectres infra-rouges et ultra-violets montrent les bandes d'absorption attendues.

Le tableau IV présente les bandes d'absorption observées pour les composés 94a, 96a, 96b et 96c.

T A B L E A U IV

REF	I R cm^{-1}	UV nm ($\lambda_{\text{max.}}$)
<u>94 a</u>	1700 CO amide	226 $\epsilon = 5258$ à 242
<u>96 a</u>	1670 CO cétone 1660 CO amide 1540 amide II	244 $\epsilon = 14553$
<u>96 b</u>	1690 CO cétone 1665 CO amide 1530 amide II	240 $\epsilon = 19801$
<u>96 c</u>	1700 CO cétone 1670 CO amide 1520 amide II	246 $\epsilon = 14231$

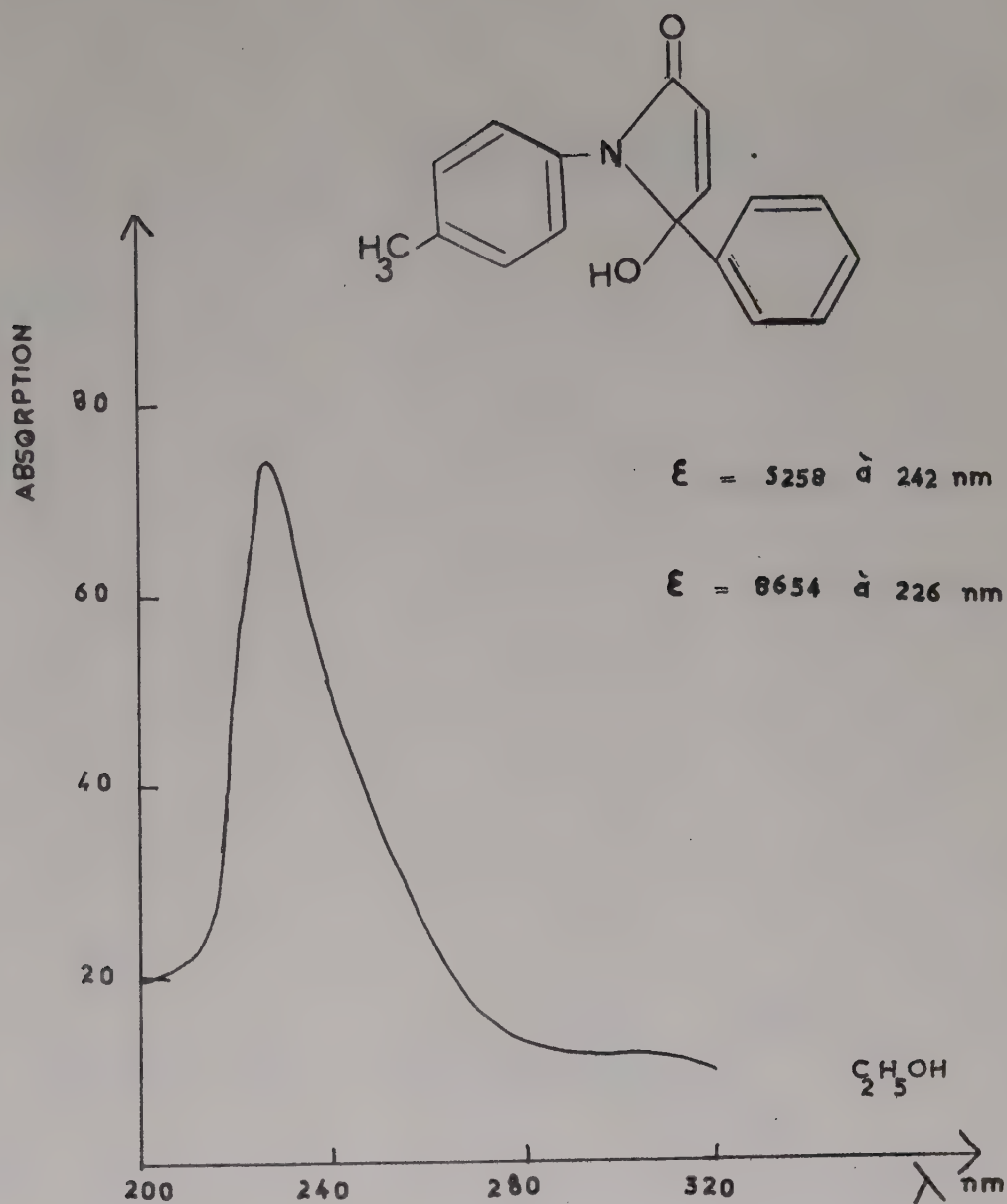




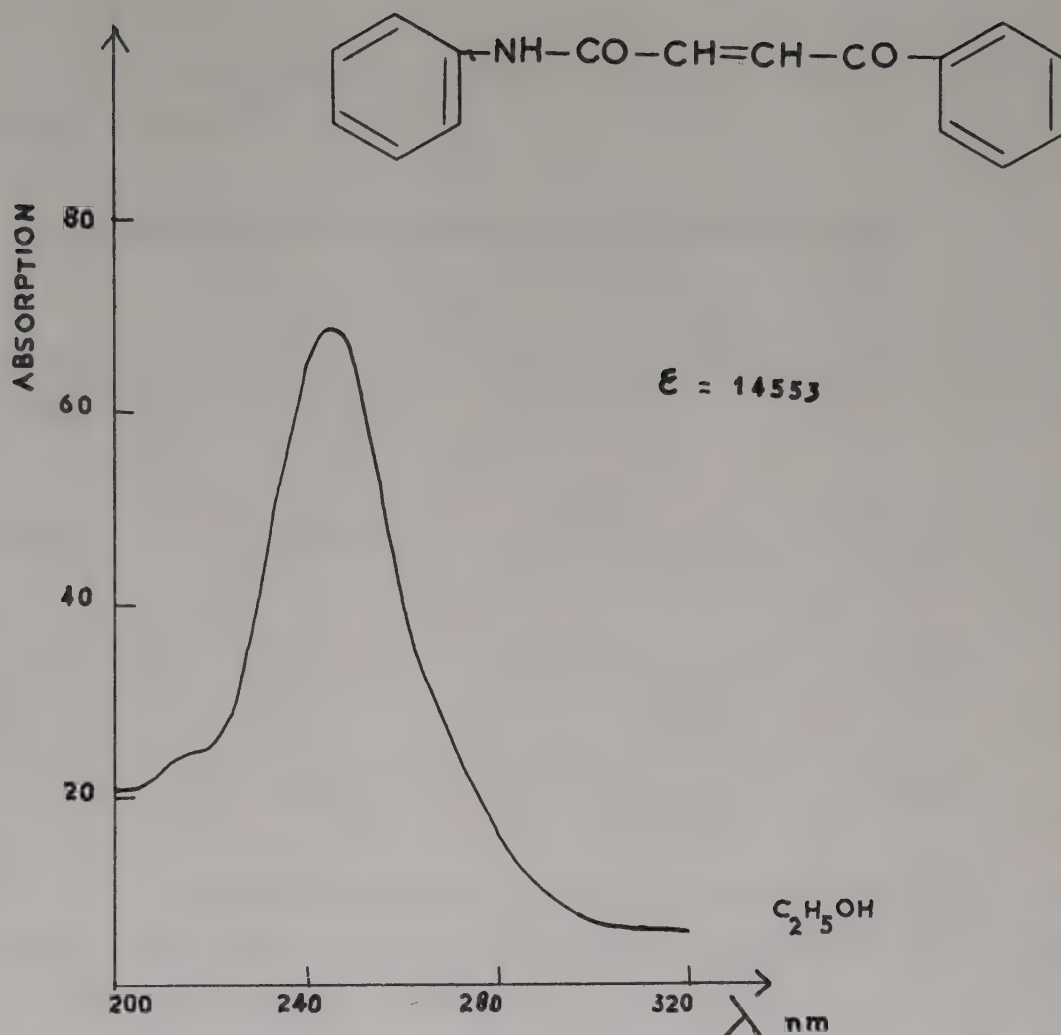
WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 106568

BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A. 011



Spectre UV de l'amide 96c : $c = 8,55 \times 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$



Spectre UV de l'amide 94a: $c = 4,77 \times 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$

2 - Obtention des N-arylamides γ -cétoniques :

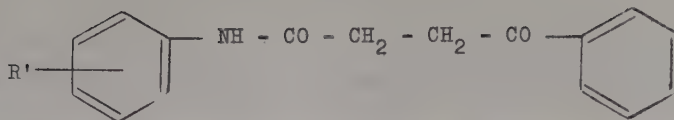
On fait agir les arylamines sur les lactones et l'anhydride précédents, selon la méthode déjà décrite (7). Le rendement est de l'ordre de 90%.

Avec l'anhydride 2' la réaction conduit à un mélange d'amide et d'acide 2. Il faut opérer en présence d'un excès d'amine pour rester en pH basique : l'amide cristallise alors seule.

Par ailleurs dans le cas des méta et para nitranilines, le chauffage avec les lactones doit être fait dans des conditions très douces, car il y a décomposition si la température est trop élevée. Avec ces amines, le rendement s'abaisse à 50%.

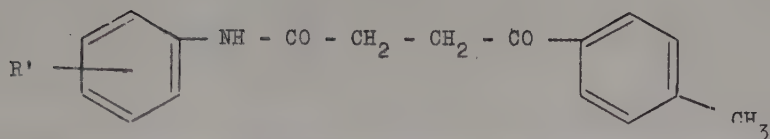
Les analyses, points de fusion, et solvants de recristallisation sont réunis dans les tableaux V, VI, VII, VIII, IX. Tous les produits sont des solides blancs, à l'exception de ceux pour lesquels une couleur a été indiquée.

- T A B L E A U V -



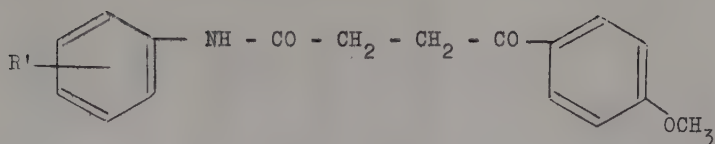
REF.	R'	FORMULE BRUTE	A N A L Y S E				F	
			C%	H%	N%	Br%	SOLVANT	CRIST.
<u>3</u>	H	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂						148° (Litt. 148°) (10) méthanol/éther
<u>4</u>	o - CH ₃	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	calc : 76,37 tr : 76,61	6,41 6,35	5,24 5,23			154° méthanol
<u>5</u>	m - CH ₃	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	calc : 76,37 tr : 76,22	6,41 6,30	5,24 5,10			135° méthanol
<u>6</u>	p - CH ₃	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	calc : 76,37 tr : 76,57	6,41 6,48	5,24 5,28			136° méthanol
<u>7</u>	o - OCH ₃	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	calc : 72,06 tr : 72,17	6,04 6,16	4,94 4,71			114 - 15° benzène/éther petr.
<u>8</u>	m - OCH ₃	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	calc : 72,06 tr : 71,74	6,04 6,02	4,94 4,87			128° benzène/éther petr.
<u>9</u>	p - OCH ₃	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	calc : 72,06 tr : 71,87	6,04 6,07	4,94 4,74			129° benzène/éther petr.
<u>10</u>	o - OH	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	calc : 71,35 tr : 71,45	5,61 5,74	5,20 4,99			177° méthanol
<u>11</u>	m - OH	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	calc : 71,35 tr : 71,15	5,61 5,60	5,20 5,18			198° méthanol
<u>12</u>	p - OH	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	calc : 71,35 tr : 71,49	5,61 5,53	5,20 5,04			170° méthanol
<u>13</u>	o - Br	C ₁₆ H ₁₄ NO ₂ Br	calc : 57,84 tr : 57,85	4,28 4,30	4,21 4,20	24,05 23,83		119° méthanol
<u>14</u>	m - Br	C ₁₆ H ₁₄ NO ₂ Br	calc : 57,84 tr : 57,90	4,28 4,36	4,21 4,14	24,05 23,84		193 - 194° méthanol/éther
<u>15</u>	p - Br	C ₁₆ H ₁₄ NO ₂ Br	calc : 57,84 tr : 57,76	4,28 4,26	4,21 4,16	24,05 23,90		173° méthanol/éther
<u>16</u>	m - NO ₂	C ₁₆ H ₁₄ N ^O ₂ O ₄	calc : 64,42 tr : 64,28	4,73 4,77	9,39 9,35			157°, Rosé méthanol
<u>17</u>	p - NO ₂	C ₁₆ H ₁₄ N ^O ₂ O ₄	calc : 64,42 tr : 64,15	4,73 4,75	9,39 9,30			198°; Rose benzène/éther petr.
<u>18</u>	p-N(CH ₃) ₂	C ₁₈ H ₂₀ N ^O ₂ O ₂			calc: 9,45 tr : 9,35			154° benzène/éther petr.

- T A B L E A U V I -
=====

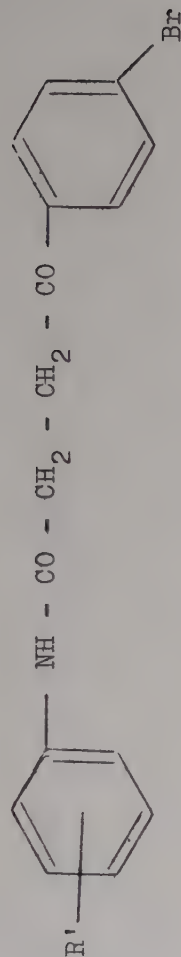


REF.	R'	FORMULE BRUTE	ANALYSE				F SOLVANT CRIST.
			C%	H%	N%	Br%	
19	H	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	calc : 76,37 tr : 76,18	6,41 6,35	5,24 5,42		154° méthanol
20	o-CH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	calc : 76,77 tr : 77,06	6,80 6,77	4,97 4,95		156° méthanol
21	m-CH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	calc : 76,77 tr : 76,91	6,80 6,92	4,97 5,02		176° méthanol / benzène
22	p-CH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	calc : 76,77 tr : 76,85	6,80 6,86	4,97 4,87		152° méthanol / éther
23	o-OCH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	calc : 72,70 tr : 72,43	6,44 6,20	4,71 4,68		90° méthanol
24	m-OCH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	calc : 72,70 tr : 72,75	6,44 6,68	4,71 4,96		145° méthanol
25	p-OCH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	calc : 72,70 tr : 72,67	6,44 6,33	4,71 4,94		145° méthanol
26	o-OH	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	calc : 72,06 tr : 72,08	6,04 5,86	4,94 4,83		176° méthanol
27	m-OH	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	calc : 72,06 tr : 71,94	6,04 6,04	4,94 5,15		209° méthanol / benzène
28	p-OH	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	calc : 72,06 tr : 72,04	6,04 6,16	4,94 4,93		179° méthanol
29	o-Br	C ₁₇ H ₁₆ N ^o ₂ Br	calc : 58,97 tr : 58,81	4,65 4,58	4,04 4,17	23,08 22,87	143° éther pétr.
30	m-Br	C ₁₇ H ₁₆ NO ₂ Br	calc : 58,97 tr : 58,98	4,65 4,64	4,04 4,10	23,08 22,86	183° méthanol
31	p-Br	C ₁₇ H ₁₆ NO ₂ Br	calc : 58,97 tr : 58,94	4,65 4,80	4,04 4,15	23,08 22,99	180°; jaune pâle éther
32	m-NO ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄	calc : 65,37 tr : 65,55	5,16 5,30	8,97 8,98		173°; parme benzène / éther
33	p-NO ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄	calc : 65,37 tr : 65,21	5,16 4,96	8,97 8,92		215°; rose foncé benzène/éther pétr.
34	p-N(CH ₃) ₂	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂	calc : 73,51 tr : 73,21	7,14 7,22	9,02 8,85		149° méthanol/benzène

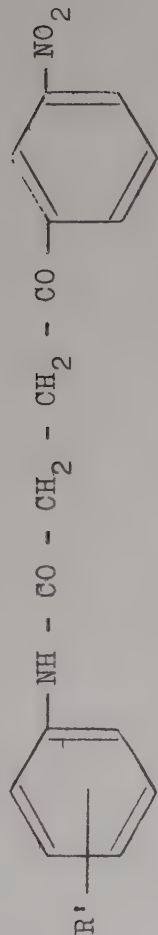
- T A B L E A U V I I -



REF.	R'	FORMULE BRUTE	A N A L Y S E				F SOLVANT CRIST.
			C%	H%	N%	Br%	
35	H	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	calc : 72,06 tr : 72,20	6,04 6,23	4,94 4,94		117° méthanol/éther
36	o-CH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	calc : 72,70 tr : 72,46	6,44 6,52	4,71 4,83		137° méthanol/éther
37	m-CH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	calc : 72,70 tr : 72,56	6,44 6,47	4,71 4,65		124° méthanol
38	p-CH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	calc : 72,70 tr : 72,46	6,44 6,35	4,71 4,83		143° méthanol
39	o-OCH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	calc : 68,99 tr : 69,08	6,11 6,22	4,47 4,50		83° benzène/éther
40	m-OCH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	calc : 68,99 tr : 69,29	6,11 6,29	4,47 4,29		135° méthanol
41	p-OCH ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	calc : 68,99 tr : 68,97	6,11 5,98	4,47 4,23		148° méthanol/éther
42	o-OH	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	calc : 68,20 tr : 68,08	5,72 5,65	4,68 4,71		143° méthanol
43	m-OH	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	calc : 68,20 tr : 68,15	5,72 5,77	4,68 4,56		198° méthanol
44	p-OH	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	calc : 68,20 tr : 68,23	5,72 5,94	4,68 4,73		193° méthanol/éther
45	o-Br	C ₁₇ H ₁₆ NO ₃ Br	calc : 56,36 tr : 56,40	4,45 4,40	3,86 3,88	22,06 22,21	125° méthanol/éther
46	m-Br	C ₁₇ H ₁₆ NO ₃ Br	calc : 56,36 tr : 56,18	4,45 4,61	3,86 3,94	22,06 22,18	159° méthanol/ benzène
47	p- Br	C ₁₇ H ₁₆ NO ₃ Br	calc : 56,36 tr : 56,23	4,45 4,55	3,86 3,71	22,06 22,04	82° méthanol
48	m-NO ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅	calc : 62,18 tr : 61,89	4,91 4,98	8,51 8,78		182°;viline benzène /éther pétr.
49	p-NO ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅	calc : 62,18 tr : 62,21	4,91 5,09	8,51 8,61		192°, violet benzène/éther pétr.
50	p-N(CH ₃) ₂	C ₁₉ H ₂₂ NO ₃			calc : 8,58 tr : 8,44		234° méthanol



REF.	R'	FORMULE BRUTE	A N A L Y S E			F	
			C%	H%	N%	Br%	SOLVANT CRIST.
51	H	$C_{16}H_{14}NO_2Br$	calc : 57,84 tr : 57,77	4,24 4,27	4,21 4,28	24,05 24,19	141° méthanol/éther
52	m-CH ₃	$C_{17}H_{16}NO_2Br$	calc : 58,97 tr : 59,13	4,65 4,65	4,04 3,88	23,08 23,12	144° méthanol/éther
53	p-CH ₃	$C_{17}H_{16}NO_2Br$	calc : 58,97 tr : 59,13	4,65 4,77	4,04 3,99	23,08 22,89	163° méthanol/éther
54	m-OCH ₃	$C_{17}H_{16}NO_3Br$	calc : 56,36 tr : 56,47	4,45 4,43	3,86 3,77	22,06 22,29	146° méthanol/benzène
55	p-OCH ₃	$C_{17}H_{16}NO_3Br$	calc : 56,36 tr : 56,45	4,45 4,24	3,86 3,82	22,06 22,20	192° méthanol/éther
56	m-Br	$C_{16}H_{13}NO_2Br$	calc : 46,74 tr : 46,86	3,18 3,19	3,40 3,24	38,87 38,83	177° méthanol
57	p-Br	$C_{16}H_{13}NO_2Br$	calc : 46,74 tr : 46,91	3,18 3,19	3,40 3,44	38,87 38,64	209° méthanol/éther
58	m-NO ₂	$C_{16}H_{13}N^O_2Br$	calc : 50,94 tr : 51,02	3,47 3,63	7,42 7,35	21,18 21,10	163°; marron clair benzène/éther pétr.
59	p-NO ₂	$C_{16}H_{13}N^O_2Br$	calc : 50,94 tr : 51,09	3,47 3,59	7,42 7,40	21,18 21,36	196°; jaune benzène/éther pétr.
60	p-N(CH ₃) ₂	$C_{18}H_{19}N^O_2Br$	calc : 57,60 tr : 57,42	5,10 4,97	7,46 7,57	21,29 21,42	168° méthanol/éther



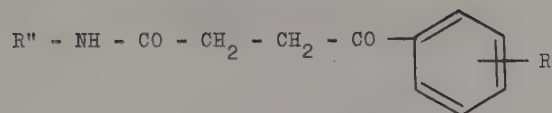
REF.	R'	FORMULE	A N A L Y S E			F	
		BRUTE	C%	H%	N%	Br%	SOLVANT CRIST.
61	H	$C_{16}H_{14}N_2O_4$	calc : 64,42 tr : 64,58	4,73 4,59	9,39 9,33		125°; jaune méthanol
62	p-CH ₃	$C_{17}H_{16}N_2O_4$			calc: 8,97 tr : 8,86		188° méthanol/ éther
63	p-OCH ₃	$C_{17}H_{16}N_2O_5$	calc : 62,18 tr : 62,03	4,91 4,89	8,53 8,57		246°; jaune-vert méthanol/éther
64	m-Br	$C_{16}H_{13}N_2O_4Br$	calc : 50,94 tr : 50,90	3,47 3,44	7,42 7,38	21,18 20,99	174° benzène
65	p-Br	$C_{16}H_{13}N_2O_4Br$	calc : 50,94 tr : 51,00	3,47 3,47	7,42 7,38	21,18 20,96	205° benzène/éther pétr.
66	p-NO ₂	$C_{16}H_{13}N_3O_6$	calc : 55,97 tr : 56,15	3,81 3,85	12,24 12,22		256° benzène/éther pétr.
67	p-N(CH ₃) ₂	$C_{18}H_{19}N_3O_4$	calc : 63,32 tr : 62,98	5,61 5,48	12,31 12,41		182°; orange benzène/éther pétr.

3 - Obtention des N-alkylamides γ -cétoniques :

On utilise les alkylamines selon la méthode décrite (7).
Le rendement atteint 80 - 90%.

Les résultats sont présentés dans le tableau X.

- T A B L E A U X -
=====



REF	R	R''	FORMULE BRUTE	A N A L Y S E			F		SOLVANT CRIST.
				C%	H%	N%	Tr.	Litt.	
68	H	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂				87°	85-87° (10)	méthanol/eau
69	p-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂				103°	104° (7)	benzène
70	p-CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	calc : 72,07 tr : 71,73	8,20 8,39	6,00 5,91	101°		méthanol/eau
71	p-CH ₃	ISO-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	calc : 72,07 tr : 71,98	8,20 8,01	6,00 5,81	142°		méthanol
72	p-CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	calc : 72,83 tr : 72,92	8,55 8,55	5,66 5,65	84°		méthanol
73	p-CH ₃	ISO-C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	calc : 72,83 tr : 72,79	8,55 8,45	5,66 5,63	121°		méthanol
74	p-CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ -	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	calc : 76,83 tr : 76,90	6,80 6,89	4,97 4,90	122°		méthanol/éther
75	p-CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	C ₁₄ H ₁₇ NO ₂	calc : 72,69 tr : 72,82	7,40 7,48	6,05 6,19	90-91°		méthanol
76	p-OCH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	calc : 65,13 tr : 65,12	6,83 6,83	6,33 6,47	88°		méthanol/eau
77	p-OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₇ NO ₃	calc : 66,36 tr : 66,22	7,28 7,33	6,14 5,95	91°		méthanol/éther
78	p-OCH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₁₉ NO ₃	calc : 67,44 tr : 67,37	7,68 7,66	5,61 5,92	64°		méthanol/éther
79	p-OCH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃	calc : 68,41 tr : 68,53	8,03 8,23	5,31 5,37	74°		méthanol/eau
80	p-OCH ₃	ISO-C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃	calc : 68,41 tr : 68,37	8,03 8,01	5,31 5,47	80-81°		éther
81	p-OCH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	calc : 72,70 tr : 72,90	6,44 6,24	4,71 4,71	118°		méthanol/éther
82	p-OCH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃			calc: 5,66 tr : 5,72	62°		éther
83	p-Br	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₄ NO ₂ Br	calc : 50,71 tr : 50,71	4,96 5,11	4,92 4,96	160°		méthanol/éther

4 - Obtention des N-arylamides de formule III.

a) Préparation des acides :

Les acides 84a et 84b sont préparés selon (11).

Acide 84a : F = 47°, litt : F = 46-48° (11)

Acide 84b : F = 62°, litt : F = 61-62° (11)

Les acides 84 c et 84 d sont des produits commerciaux.

b) Préparation des chlorures d'acides :

Les chlorures 85a, 85b et 85d s'obtiennent facilement par action du chlorure de thionyle en appliquant la méthode décrite à propos de l'acide 84a (12).

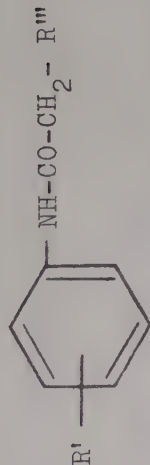
Le chlorure d'acide 85c est obtenu de façon classique par action de PCl_5 sur l'acide 84c (48)

Les chlorures d'acides sont utilisés à l'état brut, aussitôt après leur préparation.

c) Préparation des amides :

On ajoute le chlorure d'acide (0,025 mole) à une solution d'arylamine (0,05 mole) dans l'éther. La réaction est exothermique, et il faut refroidir le ballon. Le précipité est filtré, rincé à l'éther, puis à l'eau et recristallisé dans le méthanol, le rendement est de l'ordre de 80%. Tableau XI.

T A B L E A U X I



REF	R'	R'''	FORMULE	ANALYSE	F	NH	CO	ν cm ⁻¹	AMIDE II
				N%					
86	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -	C ₁₆ H ₁₇ NO	calc : 5,85 tr : 5,85	118°	3330	1670	1540	
87	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -	C ₁₇ H ₁₉ NO	calc : 5,52 tr : 5,31	97°	3340	1660	1540	
88	p-OCH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	calc : 4,94 tr : 4,74	106°	3320	1650	1530	
89	H	CH ₃	C ₉ H ₁₁ NO		102° litt : 103°(13)	3300	1662	1558	
90	p-OCH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂		90° litt : 89-91°(14)	3310	1655	1538	
91	H	CH ₃ - CH ₂ -	C ₁₀ H ₁₃ NO		95° litt : 96° (15)	3300	1655	1545	
92	p-OCH ₃	CH ₃ - CH ₂ -	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂		86° litt : 86° (16)	3310	1650	1550	

5 - Obtention des produits en série insaturée :

a) N-p-tolyl phényl-5 hydroxy-5 Δ^3 pyrrolinone-2, 94a.

La réaction de l'organo-magnésien est conduite de façon classique, selon la méthode décrite (4).

F = 166° - 168°, litt : F = 168° (benzène)

Analyse : $C_{17}H_{15}NO_2$ calc % N: 5,30 tr% : 5,34

b) N-aryl aryl-4 oxo-4 butène-2 amides, 96 a, 96 b, 96c :

Les chlorures 95a et 95b sont préparés par action de PCl_5 sur les acides correspondants, respectivement selon (17) et (18).

Ils sont utilisés à l'état brut, selon la méthode décrite (4), et conduisent aux amides avec un rendement de 30 à 40%

Amide	R	R'	Formule Brute	Analyse	F
<u>96 a</u>	H	H			142°-benzène F litt : 143° (4)
<u>96 b</u>	p. Br	H	$C_{16}H_{12}NO_2Br$	N% calc:4,24 tr:4,22	145° -benzène
<u>96 c</u>	H	m.OCH ₃	$C_{17}H_{15}NO_3$	N% calc:4,97 tr:5,03	125° -benzène

Les spectres UV des amides 94a et 96a, montrés dans la partie théorique, ont été enregistrés sur un appareil BECKMAN. DB avec une cellule de 1 cm et dans l'éthanol comme solvant.

DEUXIEME PARTIE

==:==:==:==:==:==:==

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES N-ARYLAMIDES γ -CETONIQUES.

I - EN PHASE SOLIDE :

Nous avons rassemblé dans les tableaux XII, XIII, XIV, XV, XVI les bandes d'absorption caractéristiques(C = O cétone,

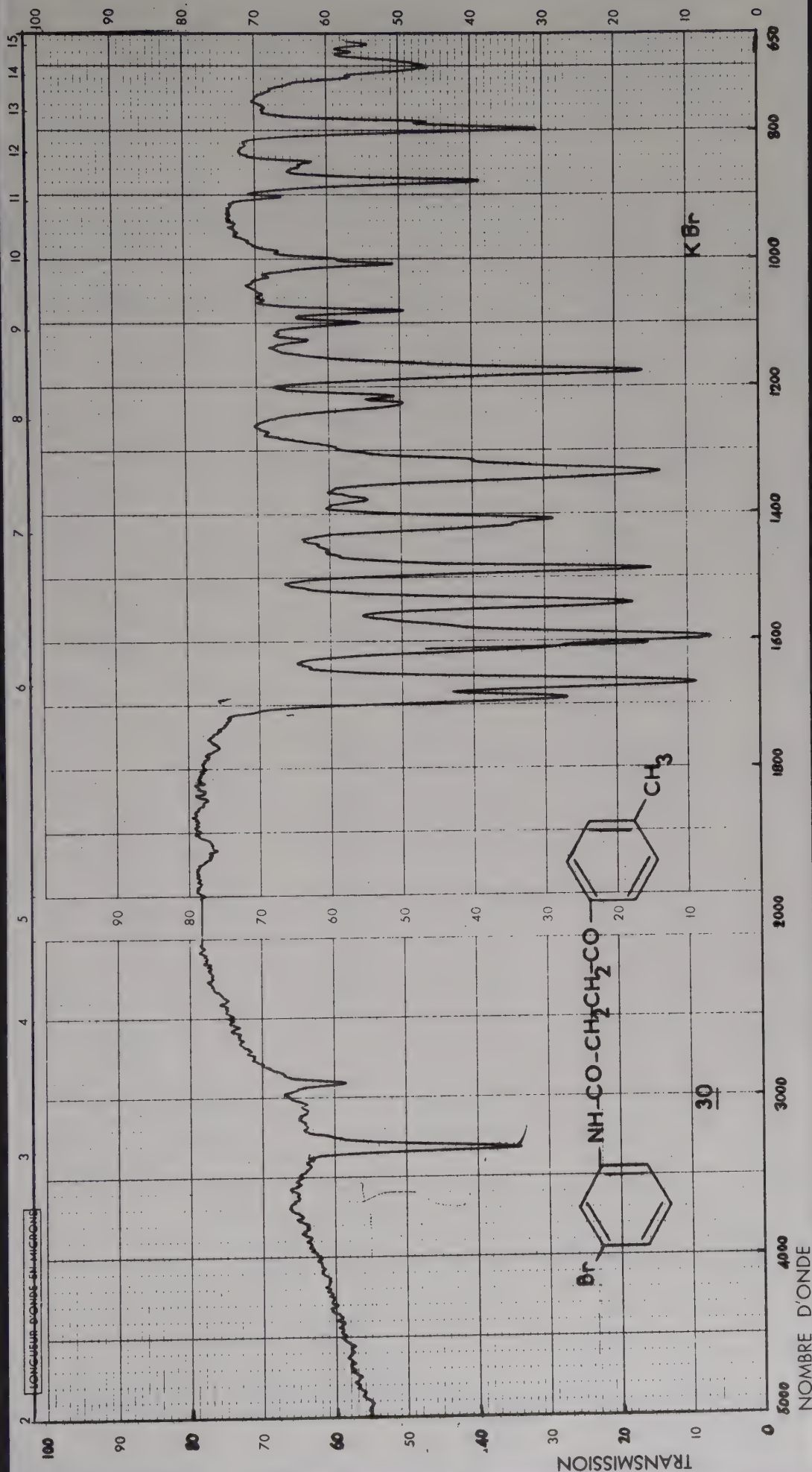
C = O amide, N-H, amide II et noyau aromatique) des amides synthétisées précédemment. En général, les spectres ont été enregistrés dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène, parfois dans le bromure de potassium. Les substituants sur les deux noyaux devraient avoir une influence sur les fréquences de ces bandes, mais l'enregistrement en phase solide ne permet pas de faire une étude systématique à cause des interactions intermoléculaires.

Pour la lecture des tableaux, les symboles suivants ont été utilisés :

ép : épaulement - F : fort - f : faible
ff : très faible

Certains produits, marqués d'un astérisque, ne présentent qu'une seule bande d'absorption dans la zone des carbonyles; les deux absorptions CO cétone et CO amide sont alors confondues.

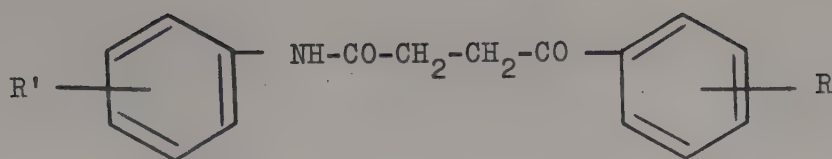
MODELE SP. 200



REFERENCE		NUMERO		DATE		OPERATEUR	
ECHANTILLON		FORMULE		PHASE		REMARQUES	
REFERENCE							

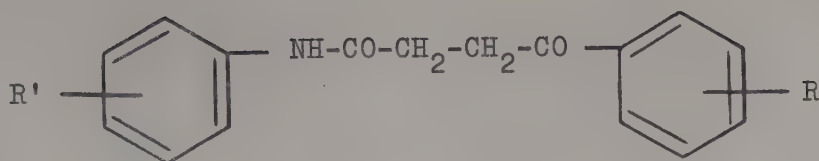
Aligner sur l'index de la table

72 335 0



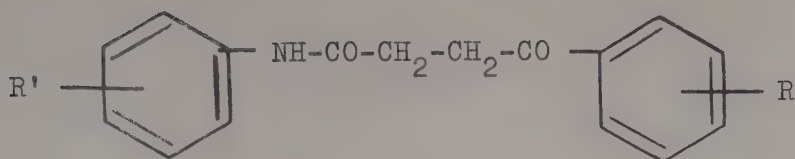
) C = O cétone cm^{-1}

R' \ R	H	p-CH ₃	p-OCH ₃	p-Br	m-NO ₂
H	1686	1690	1700	1675 KBr	1710(ép)
o-CH ₃	1685	1685	1674		
m-CH ₃	1690	1689	1684	1687(ép) KBr	
p-CH ₃	1687	1674	1673	1698	1688
o-OCH ₃	1689	1684	1673 *		
m-OCH ₃	1706	1690	1695	1700(ép)	
p-OCH ₃	1683	1694	1780(f)	1672 KBr	1690
o-OH	1688	1663 *	1679		
m-OH	1688	1675 *	1666 *		
p-OH	1677	1681	1664 *		
o-Br	1688 KBr	1675 * KBr	1680(ép)		
m-Br	1700 KBr	1690 KBr	1700 KBr	1698	1680 *
p-Br	1703	1680	1673 *	1679	1698(ép)
m-NO ₂	1708	1699	1706	1683	
p-NO ₂	1710	1715	1710	1693	1700
p-N(CH ₃) ₂	1675 KBr	1680 KBr	1675	1679	1685



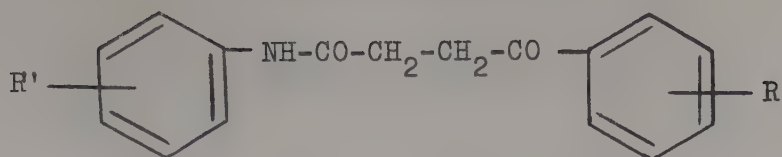
ν C = O amide cm⁻¹

R' \ R	H	p-CH ₃	p-OCH ₃	p-Br	m-NO ₂
H	1665	1670	1674	1655 KBr	1680
o-CH ₃	1650	1658	1666		
m-CH ₃	1676	1673	1674	1678 KBr	
p-CH ₃	1659	1664	1665	1670	1658
o-OCH ₃	1680	1668	1673 *		
m-OCH ₃	1683	1668	1670	1682	
p-OCH ₃	1656	1665	1670(F)	1655 KBr	1675
o-OH	1658	1663 *	1649		
m-OH	1668	1675 * KBr	1666 *		
p-OH	1652	1664	1664 *		
o-Br	1665 KBr	1675 * KBr	1665(F)		
m-Br	1668 KBr	1667 KBr	1665 KBr	1663	1680 *
p-Br	1675	1655	1673 *	1658	1678
m-NO ₂	1670	1663	1665	1668	
p-NO ₂	1670	1668	1670	1670(ép)	1675
p-N(CH ₃) ₂	1650 KBr	1660 KBr	1658	1658	1650



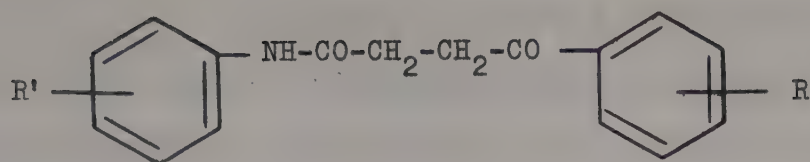
ν_{NH} cm⁻¹

R' \ R	H	p-CH ₃	p-OCH ₃	p-Br	m-NO ₂
H	3310	3355	3350	3340 KBr	3380
o-CH ₃	3360	3269	3312		
m-CH ₃	3365	3352	3328	3350 KBr	
p-CH ₃	3300	3334	3326	3350	3270
o-OCH ₃	3414	3326	3332		
m-OCH ₃	3375	3359	3354	3350	
p-OCH ₃	3300	3360	3350	3250 KBr	3340
o-OH	3408	3310	3372		
m-OH	3348	3335	3334		
p-OH	3355	3317	3332		
o-Br	3300 KBr	3260 KBr	3250		
m-Br	3320 KBr	3310 KBr	3300 KBr	3336	3335
p-Br	3374	3310	3329	3280	3330
m-NO ₂	3348	3340	3344	3273	
p-NO ₂	3340	3340	3349	3340	3315
p-N.(CH ₃) ₂	3200 KBr	3250 KBr	3300	3250	3235



ν amide II cm⁻¹

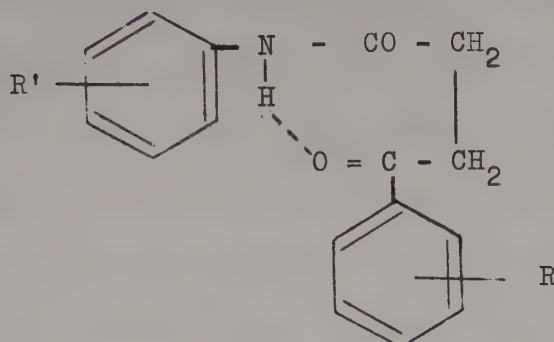
R' \ R	H	p-CH ₃	p-OCH ₃	p-Br	m-NO ₂
H	1540	1548	1549	1542 KBr	1540
o-CH ₃	1533	1540	1577		
m-CH ₃	1557	1555	1551	1555 KBr	
p-CH ₃	1544	1544	1537	1541	1543
o-OCH ₃	1525	1540	1533		
m-OCH ₃	1551	1552	1550	1560	
p-OCH ₃	1541	1529	1540	1558 KBr	1535
o-OH	1532	1535	1526		
m-OH	1565	1558	1559		
p-OH	1545	1546	1546		
o-Br	1540 KBr	1535 KBr	1528		
m-Br	1540 KBr	1540 KBr	1540 KBr	1540	1535
p-Br	1540	1538	1535	1540	1538
m-NO ₂	1548	1546	1540	1538	
p-NO ₂	1565	1566	1561	1555	1540
p-N(CH ₃) ₂	1540(ép) KBr	1540(ép)	1545	1540(ép)	1540



ν noyau aromatique cm⁻¹

R' \ R	H	p-CH ₃	p-OCH ₃	p-Br	m-NO ₂
H	1601	1605	1604	1600 1585 KBr	1600
o-CH ₃	1591	1608	1604		
m-CH ₃	1590	1608	1601(F) 1613(F)	1610 1590 KBr	
p-CH ₃	1607	1604	1598	1603 1585	1608
o-OCH ₃	1598	1608	1605		
m-OCH ₃	1607	1602 1612	1605	1618 1590	
p-OCH ₃	1598 1613	1595	1600(F)	1588 1608 KBr	1600(f) 1615(f)
o-OH	1596 1613	1601	1596		
m-OH	1602	1610	1602		
p-OH	1602	1608	1603(F)		
o-Br	1590 1600(ép) KBr	1610 1580 KBr	1603(F)		
m-Br	1598 KBr	1596 KBr	1592 1605(ép) KBr	1589	1595 1615(ép)
p-Br	1600	1592 1608	1601	1593	1598 1618
m-NO ₂	1595	1598	1597	1590	
p-NO ₂	1597 1615	1598 1618	1604	1590 1600(ép) 1615	1596 1615
p-N(CH ₃) ₂	1595	1600 KBr	1600	1595 1582 1612(ép)	1585 1615

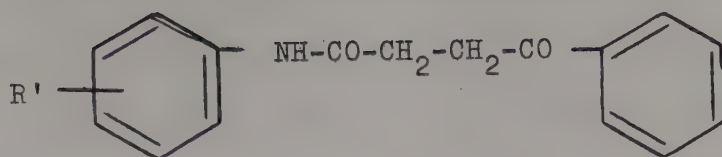
Considérant le modèle moléculaire, on a déjà évoqué (7) la possibilité de l'existence d'une forte liaison hydrogène, dans ces amides linéaires γ -cétoniques, entre le proton du groupe amide et le carbonyle de la fonction cétone (forme II).



Il nous a paru intéressant de faire une étude spectroscopique infra-rouge de ces amides en solution très diluée et en utilisant un solvant apolaire pour éliminer les associations intermoléculaires et solvant-soluté. Nous pourrions alors mettre en évidence et examiner la liaison hydrogène intramoléculaire.

II- EN PHASE LIQUIDE :

a - CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES : Nos produits étant assez solubles dans le dichlorométhane, nous avons d'abord utilisé ce solvant et enregistré les spectres à une concentration de 8.10^{-2} mole.l⁻¹ pour le domaine 3200-3500 cm⁻¹ (absorption NH), et à une concentration de 8.10^{-3} mole.l⁻¹ pour le domaine 1500-1800 cm⁻¹ (absorption CO amide, amide II, CO cétone et noyau aromatique), avec une cellule de 1,0 mm d'épaisseur. Nous avons rassemblé dans le tableau XVII, les fréquences des bandes d'amides caractéristiques. A la concentration utilisée, nous ne pouvions pas éliminer les associations intermoléculaires. Nous avons alors dilué les solutions et en conséquence, il nous a fallu augmenter l'épaisseur de la cellule, pour garder une densité optique constante. Mais avec une épaisseur de 1,0 cm, nous avons observé que le solvant absorbait trop dans le domaine étudié. Nous avons essayé alors le chloroforme et le tétrachloroéthylène comme solvants, mais ils ne convenaient pas davantage. Le choix a dû être limité au tétrachlorure de carbone qui est certainement le meilleur solvant pour étudier la région 3200-3500 cm⁻¹ (absorption de la bande de vibration NH). Malheureusement, plusieurs de nos produits sont trop faiblement solubles ou insolubles. Nous n'avons donc pas pu examiner tous les produits préparés. Par ailleurs le tétrachlorure de carbone n'est pas convenable pour la région 1500-1800 cm⁻¹ car il absorbe trop dans cette région à l'épaisseur utilisée. L'étude comparative de nos amides a donc été restreinte à la zone d'absorption ν NH (3200 cm⁻¹ - 35 00 cm⁻¹).



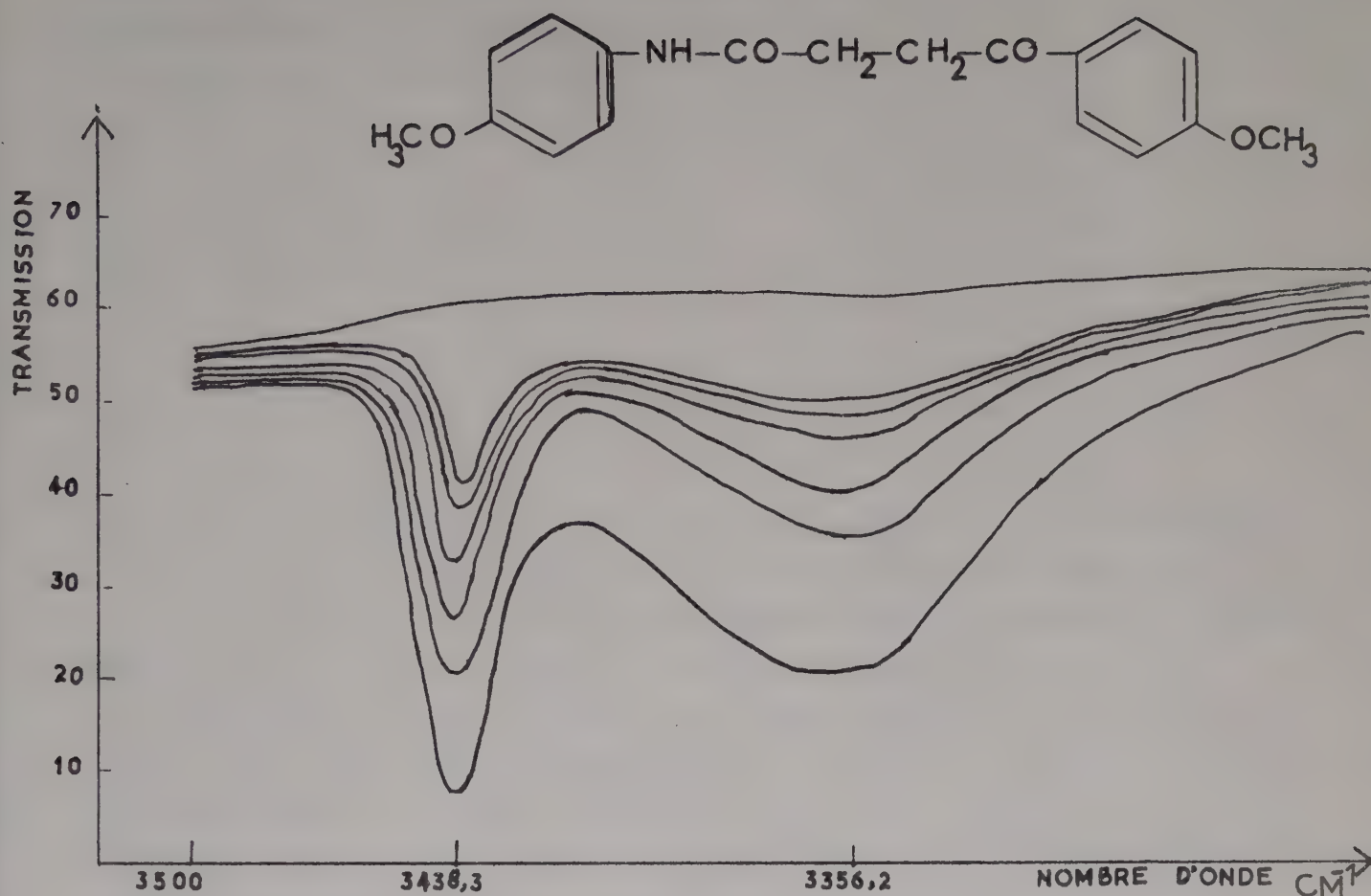
REF	R'	ν C = O	ν noyau aromatique	ν amide II	ν N H	
		cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	Libre	Associé
<u>3</u>	H	1688	1599 1580 (f)	1525	3427	3357,8
<u>5</u>	m-CH ₃	1691	1613 (f) 1596 (f) 1585,4 (ff)	1533	3426	3358,6
<u>6</u>	p-CH ₃	1687	1597 1583,9 (ff)	1519	3426	3357,8
<u>8</u>	m-OCH ₃	1687,9	1609 1599,3 1585,4 (ff)	1530,4	3428,2	3358
<u>9</u>	p-OCH ₃	1686	1598,8 1582,3 (ff)	1513,6	3428,9	3355,7
<u>12</u>	p-OH	1686	1605,8 1598,7 (ép) 1582,2 (ff)	1527,3		
<u>16</u>	m-NO ₂	1687,2 1705,2 (ép)	1597,9 (f) 1591,2 (ff)	1534,9	3423,1	3356,2
<u>17</u>	p-NO ₂	1687,3 F 1706,2	1598,8 F 1613,2	1537,7 (F)		

en raison de leur faible solubilité, les solutions des amides 12 et 17 ne sont pas assez concentrées pour faire apparaître les bandes NH.

Nous avons donc réalisé l'étude spectroscopique des amides synthétisées précédemment, dans le tétrachlorure de carbone à une concentration de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ mole.l⁻¹ dans le domaine 3200 cm⁻¹ - 3500 cm⁻¹, en utilisant une cellule de 9,28 cm d'épaisseur. Nous avons observé deux bandes d'absorption pour toutes les amides. Une bande fine vers 3440 cm⁻¹, due à la vibration NH libre (forme I) et une bande large vers 3360 cm⁻¹, montrant l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire, (forme II). La fréquence et l'intensité de la bande associée dépendent de la force et de l'importance de la liaison hydrogène. A la concentration utilisée nous avons pratiquement éliminé toute association intermoléculaire, car la variation du rapport de l'intensité de la bande NH libre à celle de la bande NH associée est négligeable à partir d'une concentration de 3×10^{-4} mole.l⁻¹ comme le montre le tableau n° XVIII pour lequel on a choisi l'amide 41 comme exemple.

- TABLEAU XVIII -

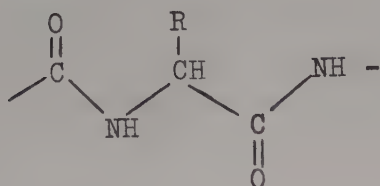
Concentration mole.l ⁻¹	Rapport d'inten- sité
0,001322	1,33
0,00067	1,58
0,00050	1,64
0,00039	1,80
0,00029	1,85
0,00021	1,85



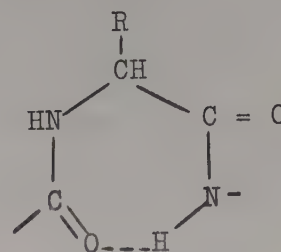
Spectre IR de l'amide **41** à concentration variable

Concentration mole.l^{-1}	$\frac{I_{\text{NH.1}}}{I_{\text{NH.a}}}$
0,001322	1,33
0,0006763	1,58
0,0005098	1,64
0,0003946	1,80
0,0002951	1,85
0,000218	1,85

Récemment des études semblables ont été publiées (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) pour la détermination structurale de chaînes polypeptidiques où la molécule peut exister sous la forme ouverte A aussi bien que sous la forme fermée B.



A

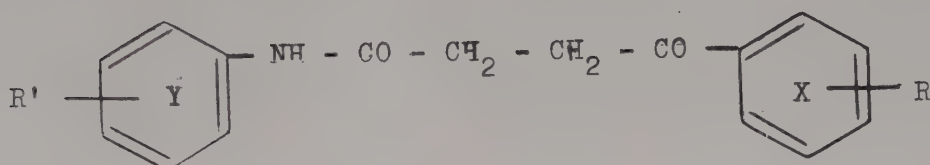


B

Les auteurs ont mené leurs études spectroscopiques à une concentration variant de 10^{-4} à $8 \cdot 10^{-4}$ mole.l $^{-1}$ avec une épaisseur de cellule de 10 cm et en utilisant le tétrachlorure de carbone comme solvant dans le domaine 3200-3500 cm $^{-1}$. Ils ont observé deux bandes vers 3448 et 3333 cm $^{-1}$. Considérant le fait que l'association diminue la fréquence d'absorption, ils en ont déduit que la bande vers 3448 cm $^{-1}$ est due au groupe NH libre (forme A) et que la bande vers 3333 cm $^{-1}$ est due au groupe NH associé (forme B). Le rapport des intensités des deux bandes étant indépendant de la concentration, ils concluent qu'il s'agit d'une liaison hydrogène intramoléculaire. La N-méthyl acétamide et l'acétanilide, qui ne forment que des liaisons hydrogènes intermoléculaires, n'ont pas d'absorption due au groupe NH associé en solution à la concentration étudiée. Par exemple, pour la N-méthylacétamide (26) (27) toutes les molécules existent sous forme libre dans le tétrachlorure de carbone à une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ mole.l $^{-1}$. Dans le chloroforme, la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires est beaucoup plus prononcée, et on a observé la bande NH libre vers 3472 cm $^{-1}$ à la concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ mole.l $^{-1}$ (26); ceci est dû premièrement à une valeur de constante diélectrique élevée pour le chloroforme; et deuxièmement à la présence d'un groupe C - H, qui est un faible donneur de proton. Ces auteurs ont aussi étudié (23) (24) l'effet de la température sur le rapport d'intensité de la bande NH libre à la bande NH associée. Selon les cas, l'importance de l'association des molécules diminue plus ou moins avec l'élévation de température, ce qui fournit une indication sur la stabilité relative des formes A et B.

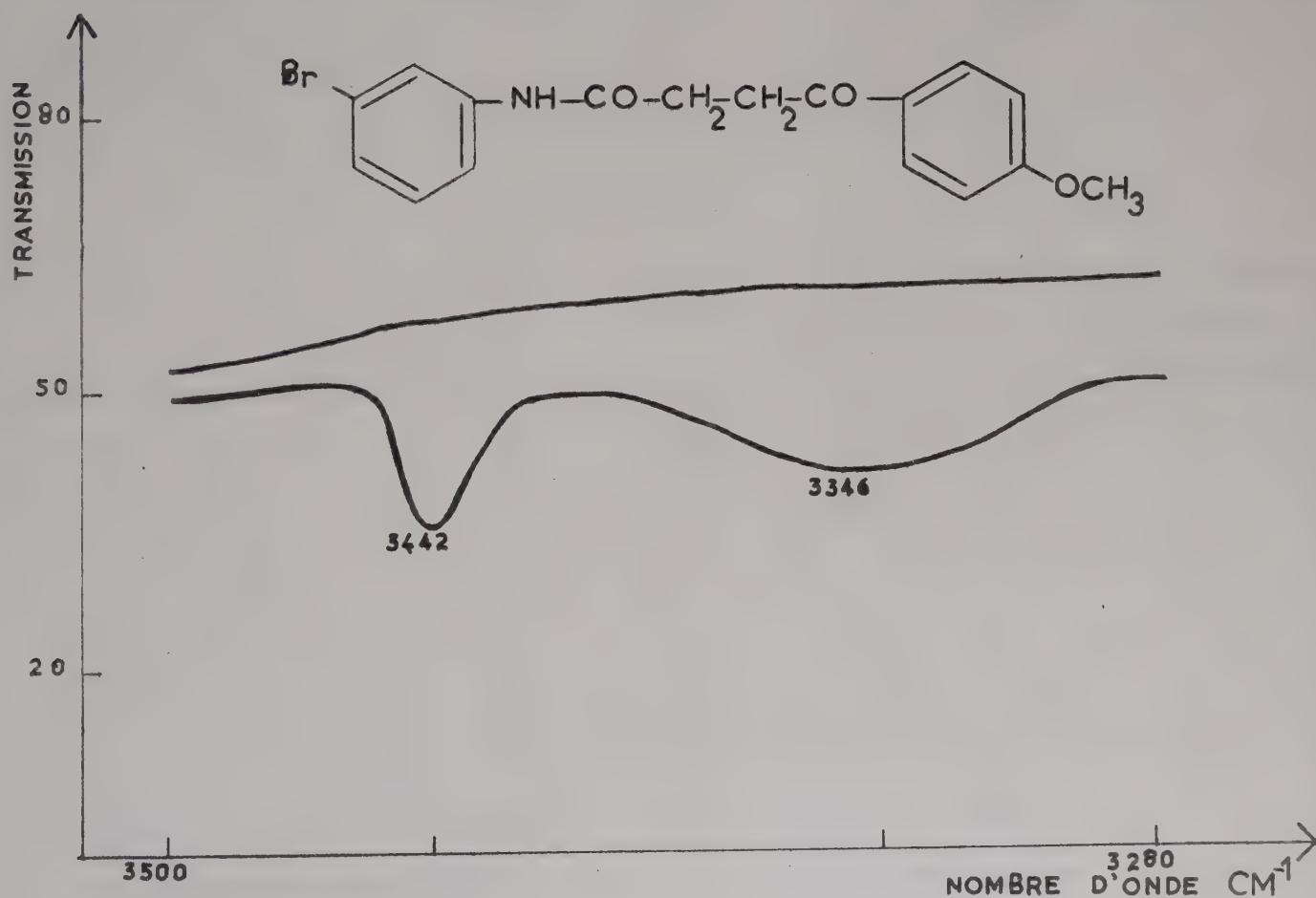
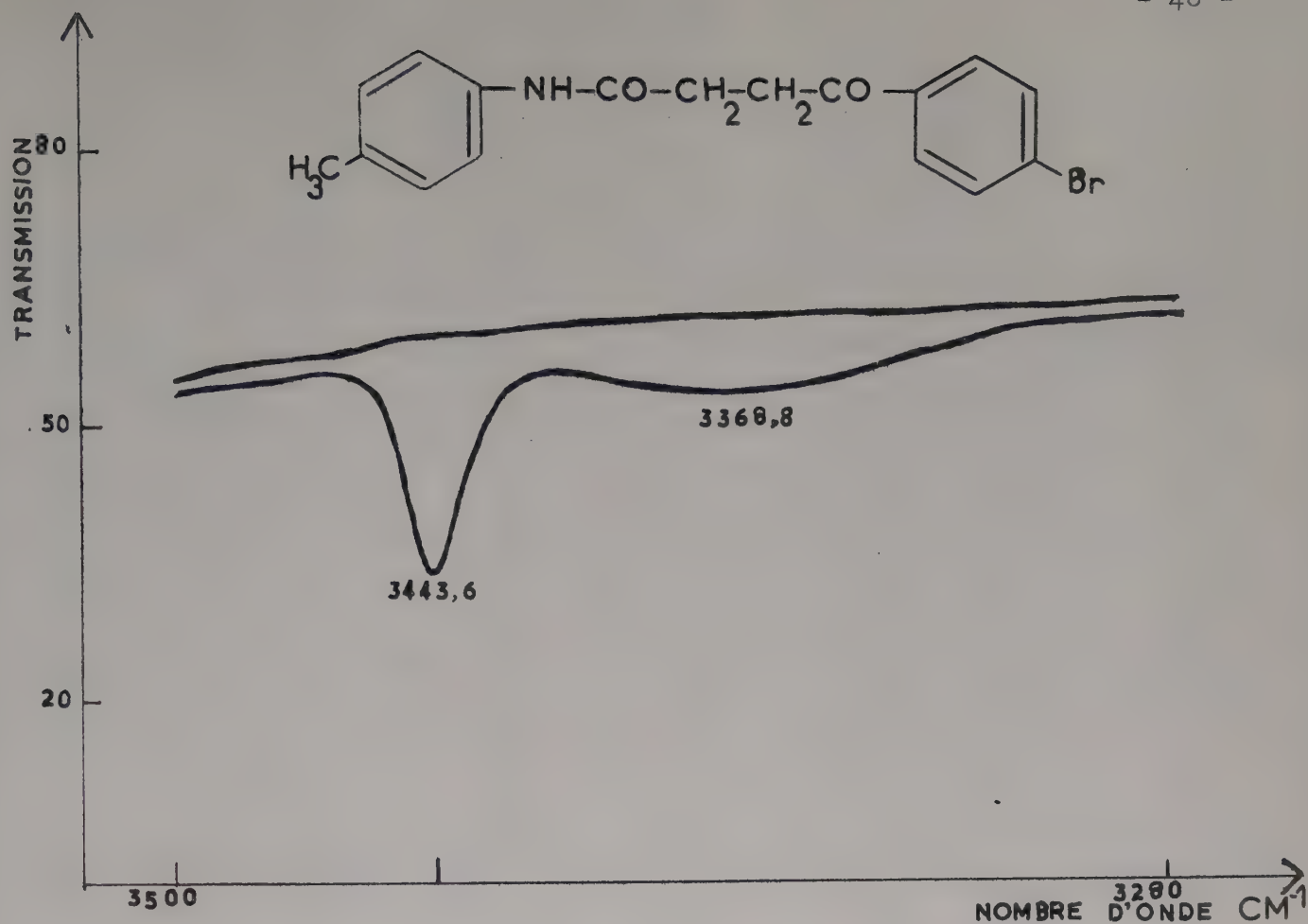
b) MESURE DES PARAMETRES :

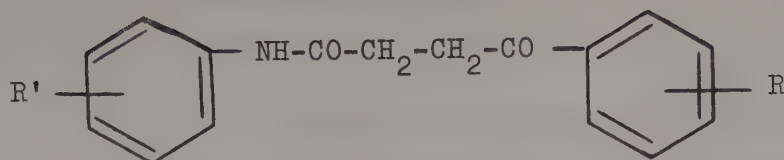
Le rapport des intensités de la bande NH libre à celle de la bande associée peut être considéré comme une bonne mesure de l'importance de la liaison hydrogène intramoléculaire. De même, $\Delta\nu$, la différence de fréquence : $\nu_{\text{NH libre}} - \nu_{\text{NH associée}}$ dépend de la force de la liaison (27). La force et l'importance de l'association dépendent des effets électroniques, c'est-à-dire de la basicité du groupe C = O et de l'acidité du groupe N-H : on peut faire varier ces effets électroniques par l'introduction de substituants, donneurs ou accepteurs d'électrons, sur les deux noyaux aromatiques.



Considérant sur les deux noyaux aromatiques, en position méta ou para, les substituants R ou R' dont les effets doivent être liés aux valeurs des σ de Hammett, nous avons alors fait une étude systématique de nos produits mais en nous limitant au domaine qualitatif.

Les rapports des intensités ont pu être mesurés pour tous les composés étudiés, et leurs valeurs sont présentées dans le tableau XIX. L'ordre de grandeur de ces rapports varie du simple au triple : les différences importantes sont donc ainsi mises en évidence.





REF	R	R'	$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH associé}}}$
<u>9</u>	H	p-OCH ₃	2,65
<u>6</u>	H	p-CH ₃	2,33
<u>5</u>	H	m-CH ₃	2,20
<u>3</u>	H	H	2,06
<u>8</u>	H	m-OCH ₃	2,30
<u>15</u>	H	p-Br	1,70

REF	R	R'	$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH associé}}}$
<u>25</u>	p-CH ₃	p-OCH ₃	2,01
<u>22</u>	p-CH ₃	p-CH ₃	1,93
<u>21</u>	p-CH ₃	m-CH ₃	1,88
<u>19</u>	p-CH ₃	H	1,70
<u>24</u>	p-CH ₃	m-OCH ₃	1,84
<u>31</u>	p-CH ₃	p-Br	1,45
<u>30</u>	p-CH ₃	m-Br	1,30

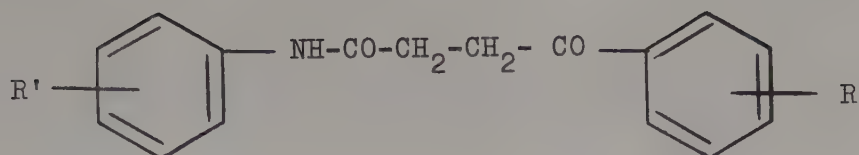
REF	R	R'	$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH associé}}}$
<u>41</u>	p-OCH ₃	p-OCH ₃	1,85
<u>38</u>	p-OCH ₃	p-CH ₃	1,74
<u>37</u>	p-OCH ₃	m-CH ₃	1,69
<u>35</u>	p-OCH ₃	H	1,56
<u>40</u>	p-OCH ₃	m-OCH ₃	1,70
<u>47</u>	p-OCH ₃	p-Br	1,26
<u>46</u>	p-OCH ₃	m-Br	1,09

REF	R	R'	$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH associé}}}$
<u>55</u>	p-Br	p-OCH ₃	3,10
<u>53</u>	p-Br	p-CH ₃	3,00
<u>52</u>	p-Br	m-CH ₃	2,80
<u>51</u>	p-Br	H	2,70
<u>54</u>	p-Br	m-OCH ₃	2,80
<u>57</u>	p-Br	p-Br	2,33
<u>56</u>	p-Br	m-Br	2,05

Il est également intéressant de connaître $\Delta\gamma$, ainsi que $\gamma_{\frac{1}{2}}$, la largeur à demi-hauteur de la bande associée, et S , la surface de la bande associée. Mais le travail n'était pas aussi simple pour ces autres paramètres. En effet, l'allure des courbes des bandes associées est souvent bien incertaine à la fois vers les hautes et les basses fréquences. Dans quelques cas la bande NH libre est déformée du côté des basses fréquences, et cela provoque une incertitude pour la courbe de la bande associée du côté des hautes fréquences. Parfois, surtout si la contribution de la forme associée est élevée, l'allure réelle de la bande associée n'est pas claire du côté des basses fréquences. Comme la valeur de $\gamma_{\frac{1}{2}}$ dépend de la symétrie de la bande associée, la mesure de $\gamma_{\frac{1}{2}}$ est alors très approximative et il en est de même pour S , la surface de la bande associée. De même, quand le sommet de la bande associée est trop écrasé, il est difficile de donner une mesure précise de $\Delta\gamma$.

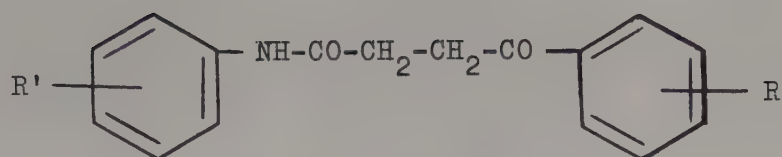
Lorsque cela a été possible, nous avons relevé les valeurs de ces trois paramètres ($\Delta\gamma$, $\gamma_{\frac{1}{2}}$, S) : elles sont réunies dans le tableau XX.

Le tableau XXI présente quelques produits pour lesquels seule la mesure de $\Delta\gamma$ a pu être faite avec une précision satisfaisante.



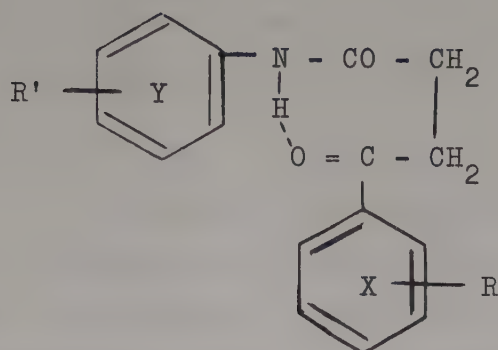
REF	R	R'	$\Delta \nu$ cm ⁻¹	$\nu_{\frac{1}{2}}$ cm ⁻¹	S
<u>53</u>	p-Br	p-CH ₃	68,6	(1)	351
<u>9</u>	H	p-OCH ₃	72	72	456
<u>5</u>	H	m-CH ₃	73,4	68,8	462
<u>57</u>	p-Br	p-Br	75,4	73,6	470
<u>3</u>	H	H	75,8	75,2	546
<u>56</u>	p-Br	m-Br	77	80	560
<u>21</u>	p-CH ₃	m-CH ₃	80,6	81,6	608
<u>15</u>	H	p-Br	81,6	91,2	637
<u>24</u>	p-CH ₃	m-OCH ₃	82,3	80,0	650
<u>31</u>	p-CH ₃	p-Br	83	91,52	697
<u>30</u>	p-CH ₃	m-Br	86,2	104	885
<u>46</u>	p-OCH ₃	m-Br	93	120	1015

(1) La mesure de $\nu_{\frac{1}{2}}$ ne peut pas être faite avec précision dans ce cas.



REF	R	R'	$\Delta \nu$ cm ⁻¹
<u>6</u>	H	p - CH ₃	74,9
<u>35</u>	p - OCH ₃	H	83,9
<u>38</u>	p - OCH ₃	p - CH ₃	87,0
<u>40</u>	p - OCH ₃	m - OCH ₃	84,4
<u>25</u>	p - CH ₃	p - OCH ₃	81,0
<u>22</u>	p - CH ₃	p - CH ₃	81,1
<u>51</u>	p - Br	H	72,2
<u>52</u>	p - Br	m - CH ₃	69,8

c - EFFETS DES SUBSTITUANTS R et R'



On remarque que si R' est attracteur d'électrons le rapport d'intensité diminue, tandis que si le substituant est donneur d'électrons, le rapport augmente.

R = H	R'	p. Br	H	p.OCH ₃
	Rapport	1,7	2,06	2,65

On peut en conclure que l'introduction d'un substituant R' attracteur d'électrons augmente l'importance de la liaison hydrogène tandis qu'un substituant donneur d'électrons diminue l'importance de cette liaison. Ces effets des substituants R' sur l'acidité de N-H s'expliquent d'une façon très logique. Quand R' est donneur d'électrons, la densité électronique autour de l'atome N augmente; l'atome d'hydrogène est alors fortement lié et est moins libre (moins acide) pour former la liaison hydrogène intramoléculaire. Par contre quand R' est attracteur d'électrons la densité électronique autour de l'atome N diminue, l'hydrogène est alors moins lié et plus libre (plus acide) pour former la liaison hydrogène.

Si nous considérons, maintenant, l'effet du substituant R sur la basicité du groupe C = O, on peut remarquer que si R est donneur d'électrons la densité électronique autour de O augmente (CO plus basique); en conséquence la liaison hydrogène augmente; tandis que si R est attracteur d'électrons, la densité électronique autour de O diminue (CO moins basique), et la liaison hydrogène diminue donc aussi.

$R' = p.OCH_3$	R	p. Br	H	p.OCH ₃
	Rapport	3,1	2,65	1,85

Nous avons ainsi observé que si R est fortement donneur d'électrons et R' fortement attracteur d'électrons, l'importance de la liaison hydrogène est maximum, ce qui entraîne une faible valeur du rapport d'intensité. Au contraire quand R est fortement attracteur d'électrons et R' fortement donneur d'électrons, l'importance de la liaison est minimum et on obtient une grande valeur pour le rapport d'intensité

R = p. Br	rapport : 3,1	-	R = p.OCH ₃	rapport: 1,26
R' = p.OCH ₃			R' = p. Br	

Même si le rapport d'intensité augmente considérablement, il y a toujours un peu de la forme associée, visible dans le spectre. Nous pensions éliminer complètement la forme associée par l'introduction du substituant p.N (Me)₂ sur le noyau Y et de m-NO₂ sur le noyau X (produit 67); mais malheureusement ce composé est insoluble dans le tétrachlorure de carbone.

Un travail récent (28) a déjà montré que, pour les benzoyl-acétanilides, la transmission des actions polaires est mieux assurée par le groupe cétonique que par le groupe amide. Par ailleurs, on sait que la substitution nucléaire des acétanilides n'a qu'un faible effet sur la fréquence et l'intensité du groupement N-H (29). Nous avons remarqué de même que les substituants R ont une influence plus grande sur l'importance de l'association que les substituants R'. Il est évident que les mêmes substituants ont un plus faible effet sur la polarisabilité du groupement N-H, que sur la polarisabilité du groupement C=O. Si ces effets étaient du même ordre, nous aurions dû observer le même rapport d'intensité pour le produit non substitué R = R' = H que pour les produits portant deux substituants R et R' identiques : ce n'est pas le cas.

... / ...

R	R'	RAPPORT D'INTENSITES
p.OCH ₃	p.OCH ₃	1,85
p.CH ₃	p.CH ₃	1,93
H	H	2,06
p.Br	p.Br	2,33

Le tableau montre que ce rapport n'est pas constant : l'effet des substituants sur les deux noyaux n'est donc pas le même et il est évidemment plus prononcé du côté de la fonction cétone.

Donc, si les substituants R et R' sont identiques, leurs effets sont opposés, mais ne sont pas équivalents. Ainsi, par rapport au composé non substitué 3, l'introduction d'un substituant R faiblement donneur d'électrons sera "neutralisée" par un substituant R' fortement donneur. De même, à un substituant R faiblement attracteur, il faut faire correspondre un substituant R' fortement attracteur, si on veut que le rapport des intensités reste égal à celui du composé non substitué.

R	R'	RAPPORT D'INTENSITES
H	H	2 06
p.CH ₃	p.OCH ₃	2,01
p. Br	m-Br	2,05

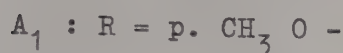
d - RELATIONS ENTRE LES PARAMETRES MESURES ET LES CONSTANTES DE HAMMETT

Il est intéressant de rechercher s'il existe une relation entre les paramètres mesurés et les effets des substituants.

Lorsque le substituant R est fixe et que R' varie, on obtient des valeurs différentes du rapport des intensités, qui diminue régulièrement avec l'électronégativité de R'.

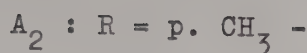
Les rapports des intensités suivent effectivement une corrélation linéaire avec les constantes σ de Hammett des substituants R'.

Avec chacun des 4 substituants R, on obtient ainsi 4 droites A₁, A₂, A₃, A₄, lorsque R' varie.



$$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH asso.}}} = - 1,185.\sigma + 1,55$$

coefficient de corrélation r = 0,9954
pour 6 points



$$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH asso.}}} = - 1,13.\sigma + 1,73$$

r = 0,991
pour 6 points



$$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH asso.}}} = - 1,817.\sigma + 2,09$$

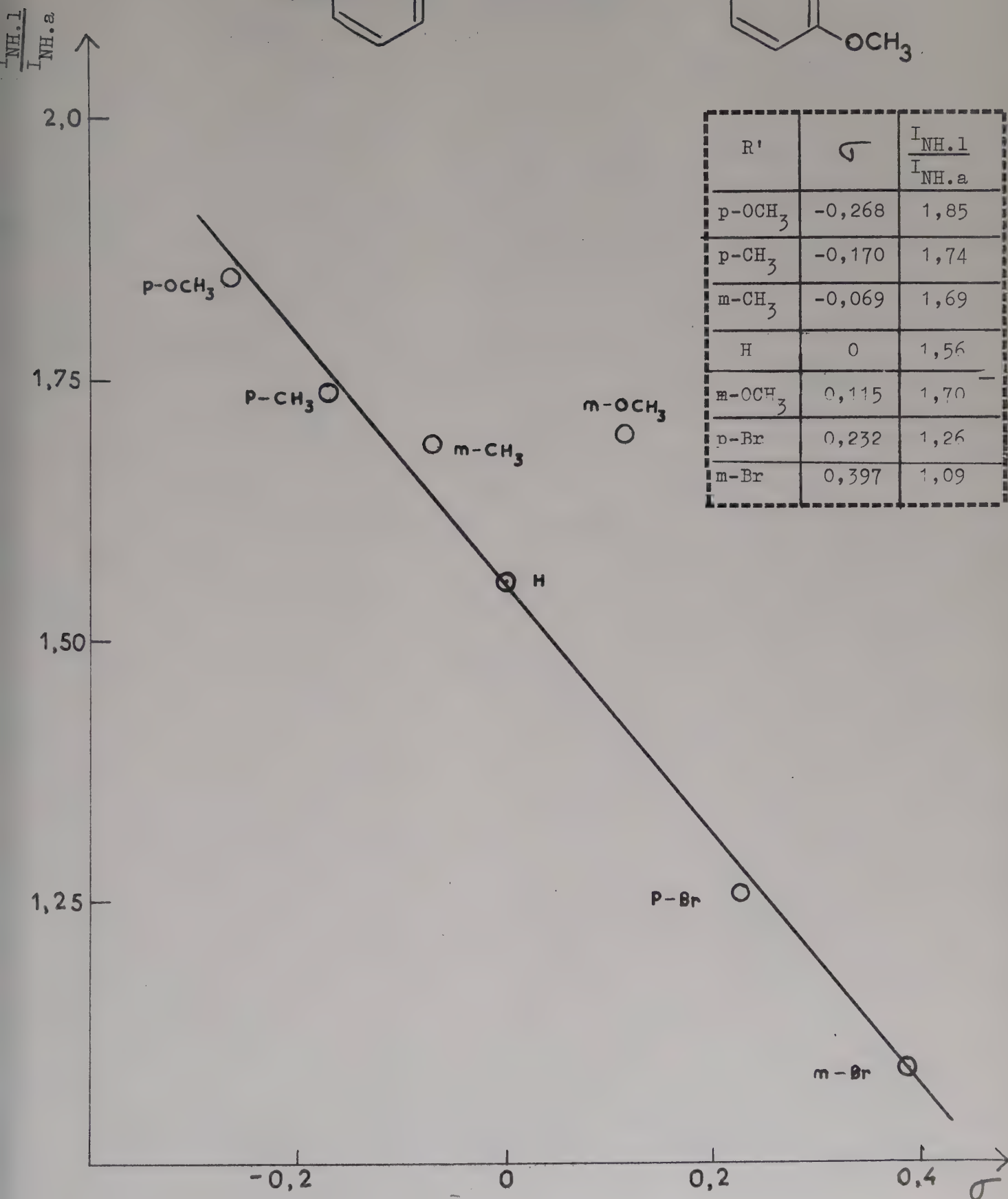
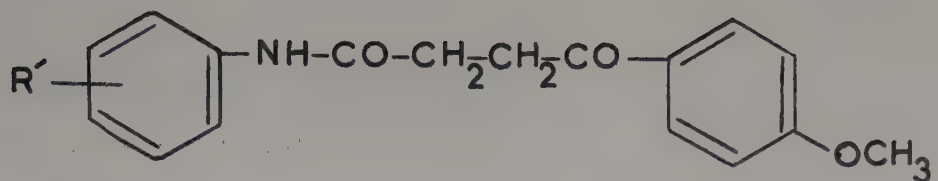
r = 0,9874
pour 5 points



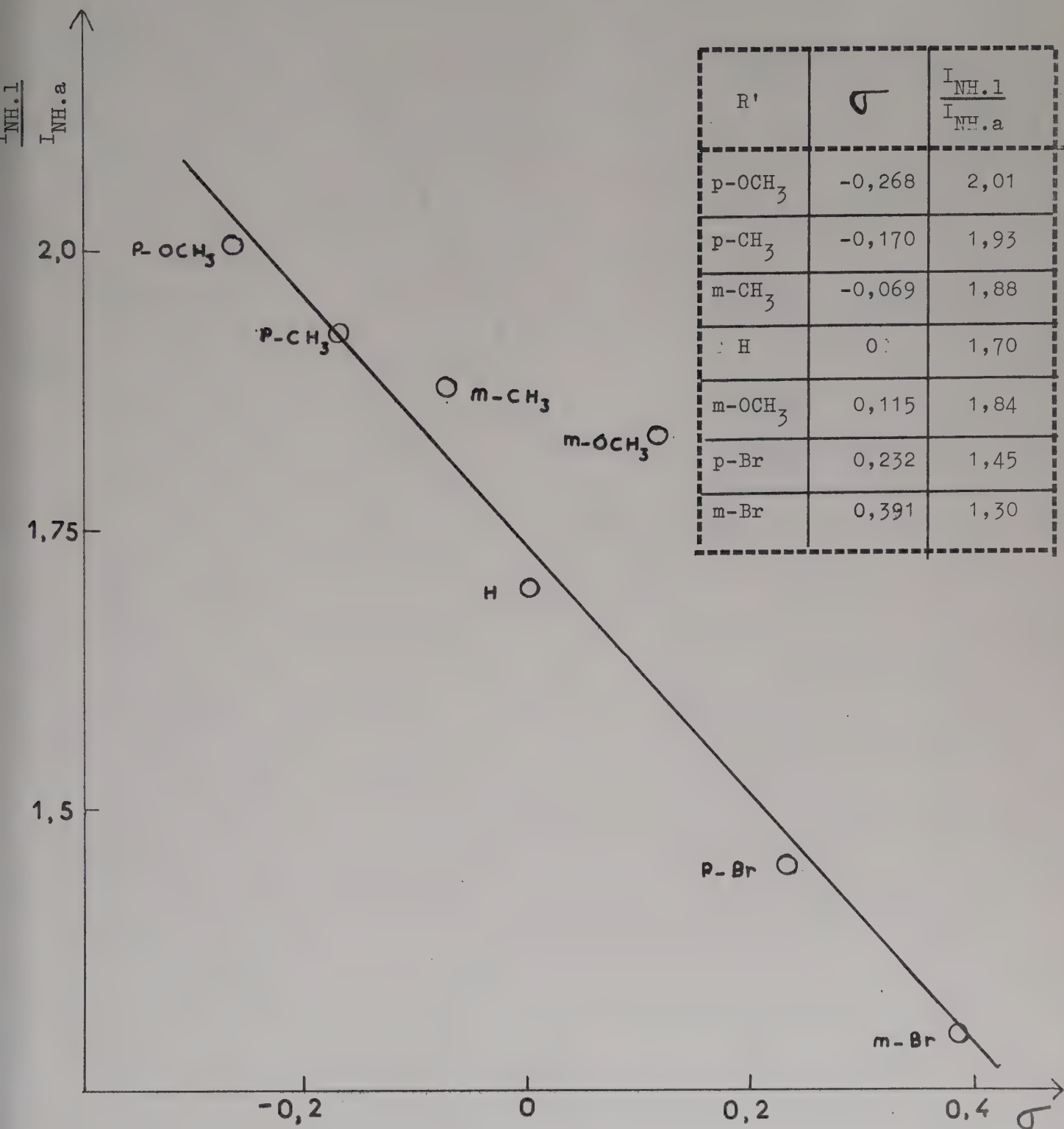
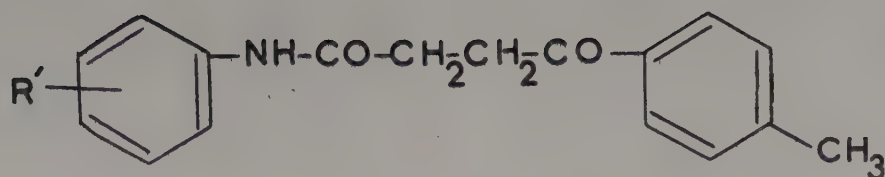
$$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH asso.}}} = - 1,616.\sigma + 2,69$$

r = 0,9987
pour 6 points

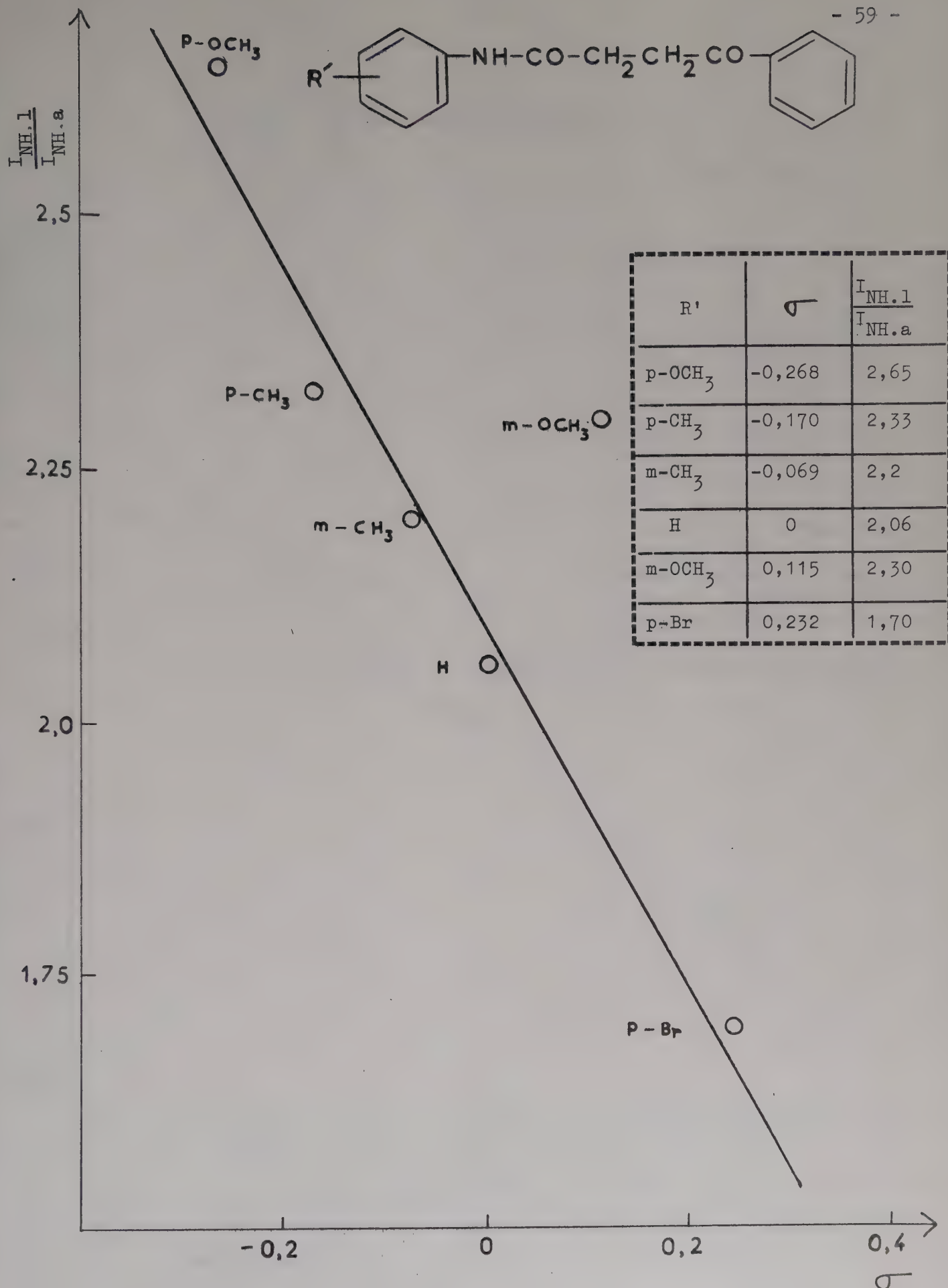
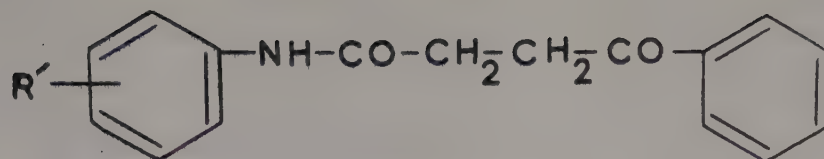
La probabilité P pour que la valeur du coefficient de corrélation soit due au hasard est inférieure à 3%. Ainsi que nous l'expliquerons plus loin, nous n'avons pas tenu compte des composés où R' = m-OCH₃ pour établir ces diverses équations.



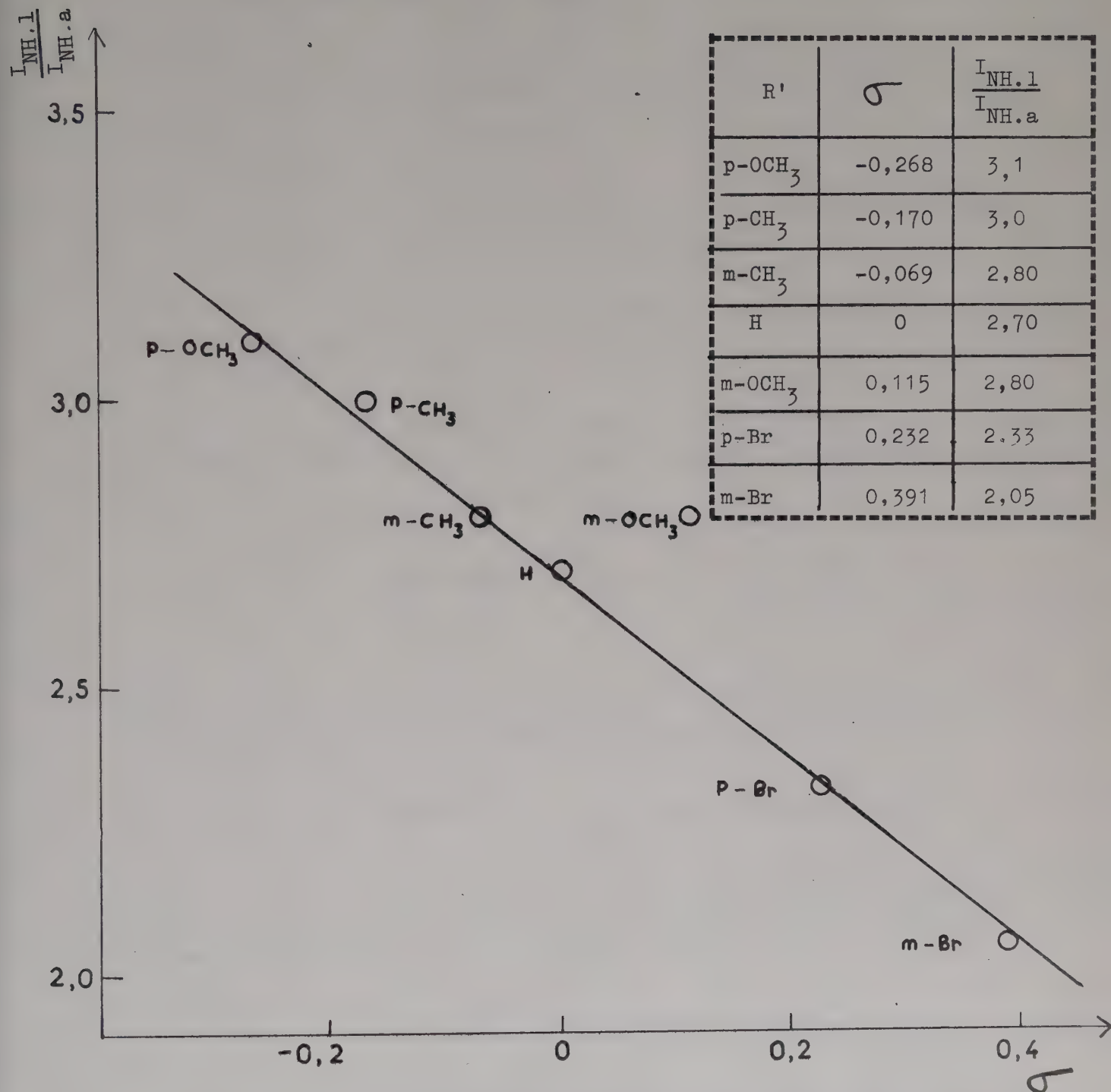
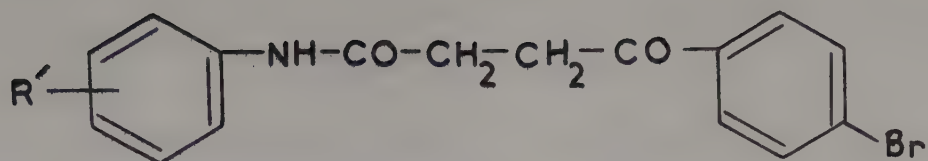
A_1 : variation du rapport d'intensité en fonction de la constante σ du substituant R'



A₂ : variation du rapport d'intensité en fonction de la constante σ du substituant R'



A₃ : variation du rapport d'intensité en fonction de la constante σ du substituant R'



A₄ : variation du rapport d'intensité en fonction de la constante σ du substituant R'

Il serait possible d'obtenir d'autres corrélations en gardant le substituant R' constant, et en variant R.

Par exemple, pour R' = H et avec R = p.CH₃O, p.CH₃, H, p.Br, on obtient une droite A₅, d'équation :

$$A_5 : \frac{I_{NH \text{ libre}}}{I_{NH \text{ asso.}}} = 2,309 \cdot \tau + 2,12 \quad r = 0,9937$$

Ne disposant que de 4 mesures, on ne peut affirmer que ce coefficient de corrélation est significatif.

Comme on pouvait le penser, les actions des substituants R et R' interviennent isolément et s'additionnent en valeur algébrique.

En effet, si on admet l'additivité des actions polaires, la corrélation entre le rapport des intensités et la structure d'un dérivé substitué par R et R' peut s'écrire ainsi :

$$\frac{I_{NH \text{ libre}}}{I_{NH \text{ asso.}}} = a (\rho_R \cdot \tau_R + \rho_{R'} \cdot \tau_{R'}) + b$$

τ_R étant l'effet du substituant R (donné par la constante de Hammett), et corrigé par le facteur ρ_R qui mesure son efficacité.

De même $\tau_{R'}$ et $\rho_{R'}$ pour le substituant R'.

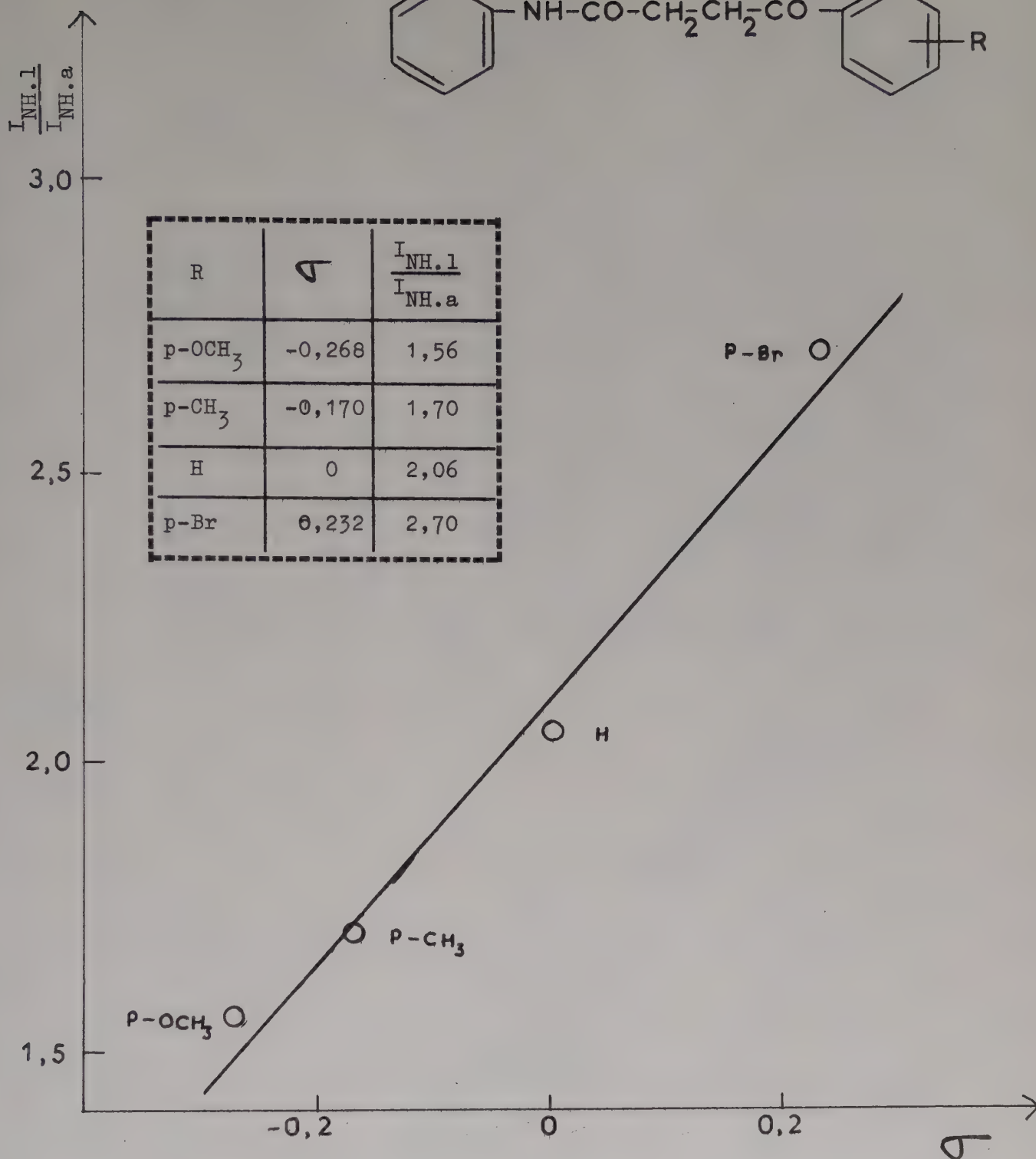
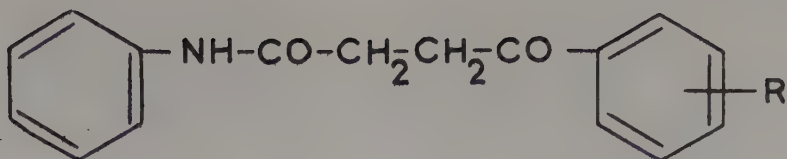
On peut constater que le facteur ρ_R est donné par l'équation A₅ qui s'appliquait à R' = H, donc à des composés pour lesquels il n'y avait pas d'effet du substituant R' ($\rho_R = 2,309$)

De même $\rho_{R'}$ est donné par l'équation A₃ ($\rho_{R'} = 1,817$).

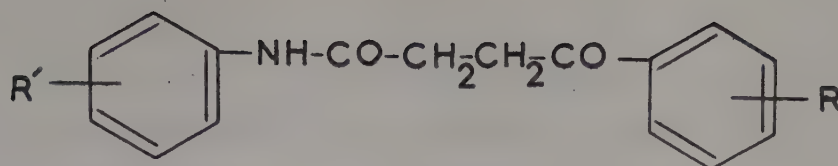
On constate effectivement que toutes les valeurs expérimentales du rapport des intensités se placent sur une droite A₆ :

$$A_6 : \frac{I_{NH \text{ libre}}}{I_{NH \text{ asso.}}} = 0,884 (2,309 \cdot \tau_R - 1,817 \cdot \tau_{R'}) + 2,13$$

coefficient de corrélation : r = 0,983
pour 22 points

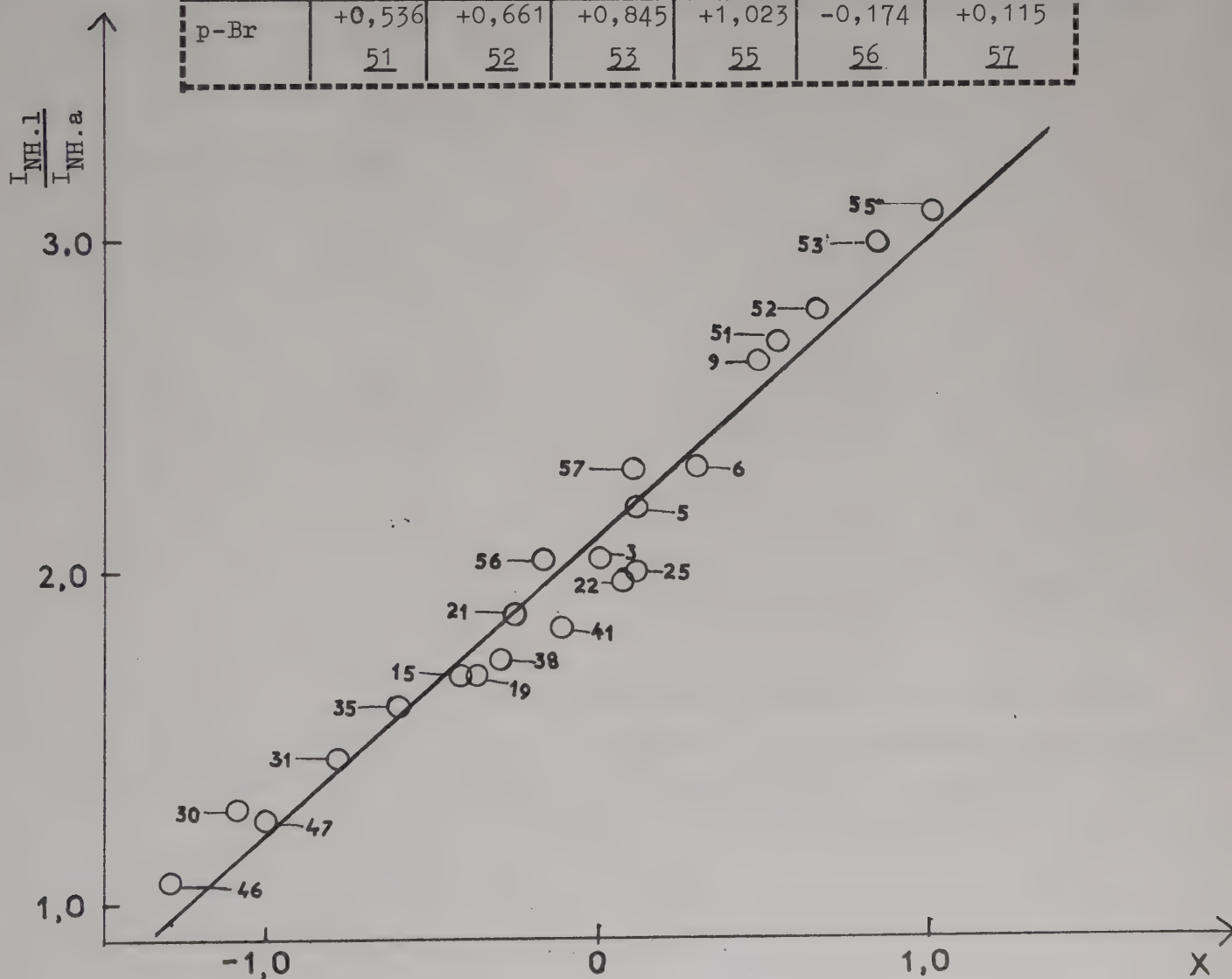


A₅ : variation du rapport d'intensité en fonction de la constante σ du substituant R



Valeur de X en fonction de R et R'

R \ R'	H	m-CH ₃	p-CH ₃	p-OCH ₃	m-Br	p-Br
H	0 <u>3</u>	+0,125 <u>5</u>	+0,309 <u>6</u>	+0,487 <u>2</u>		-0,421 <u>15</u>
p-CH ₃	-0,392 <u>19</u>	-0,267 <u>21</u>	-0,083 <u>22</u>	+0,095 <u>25</u>	-1,102 <u>30</u>	-0,813 <u>31</u>
p-OCH ₃	-0,619 <u>35</u>		-0,31 <u>38</u>	-0,132 <u>41</u>	-1,329 <u>46</u>	-1,040 <u>47</u>
p-Br	+0,536 <u>51</u>	+0,661 <u>52</u>	+0,845 <u>53</u>	+1,023 <u>55</u>	-0,174 <u>56</u>	+0,115 <u>57</u>



A₆ : Variation du rapport des intensités en fonction de x

$$x = 2,309 \cdot \sigma_R - 1,817 \cdot \sigma_{R'}$$

La relation A_6 et les autres pourrait donc être utilisée pour faire les calculs se rapportant aux composés trop peu solubles : c'est le cas, en particulier, lorsque R ou R' est un groupe NO_2 ou $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

N.B. - LAURENCE a indiqué récemment (30) que le substituant $\text{m-CH}_3\text{O}$ peut avoir un effet donneur d'électrons, et non pas un effet attracteur comme on l'admet généralement.

Nous l'avons observé également en mesurant le rapport des intensités des composés 8, 24, 40 et 54. Si on donne à la constante $\mathcal{T}$ la valeur normale de +0,115, les points correspondants sont très écartés des droites d'équations A_1, A_2, A_3, A_4 . Le rapport mesuré des intensités correspond au contraire à une valeur négative de $\mathcal{T}$.

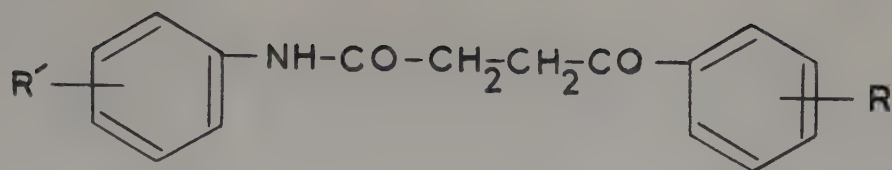
Le substituant m-méthoxyse se comporte bien ici comme un donneur d'électrons.

Nous avons également établi deux autres corrélations entre $\nu_{\frac{1}{2}}$ et $\Delta\nu$ d'une part, $\Delta\nu$ et S d'autre part. On a ainsi :

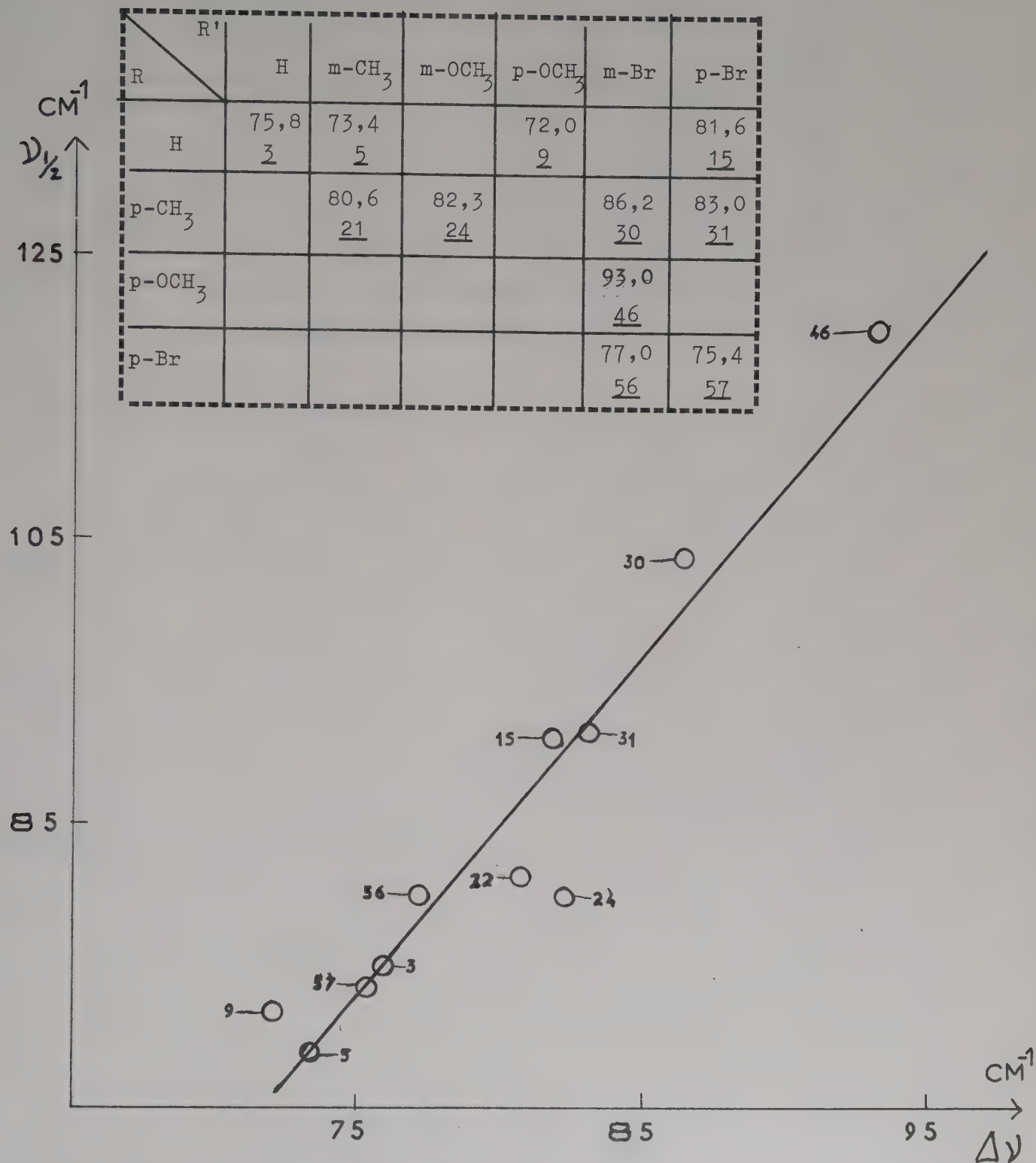
$$A_7 : \nu_{\frac{1}{2}} = 2,39 \cdot \Delta\nu - 105,99 \quad r = 0,95 \text{ avec 11 points}$$

$$A_8 : S = 26,96 \cdot \Delta\nu - 1515,86 \quad r = 0,979 \text{ avec 12 points}$$

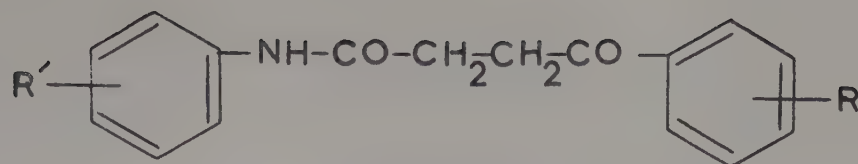
Dans le cas d'une liaison hydrogène intramoléculaire, la différence de fréquence entre les bandes libre et associée est considérée en général comme une bonne expression de la force de la liaison (27)



Valeur de $\Delta\nu$ en fonction de R et R'

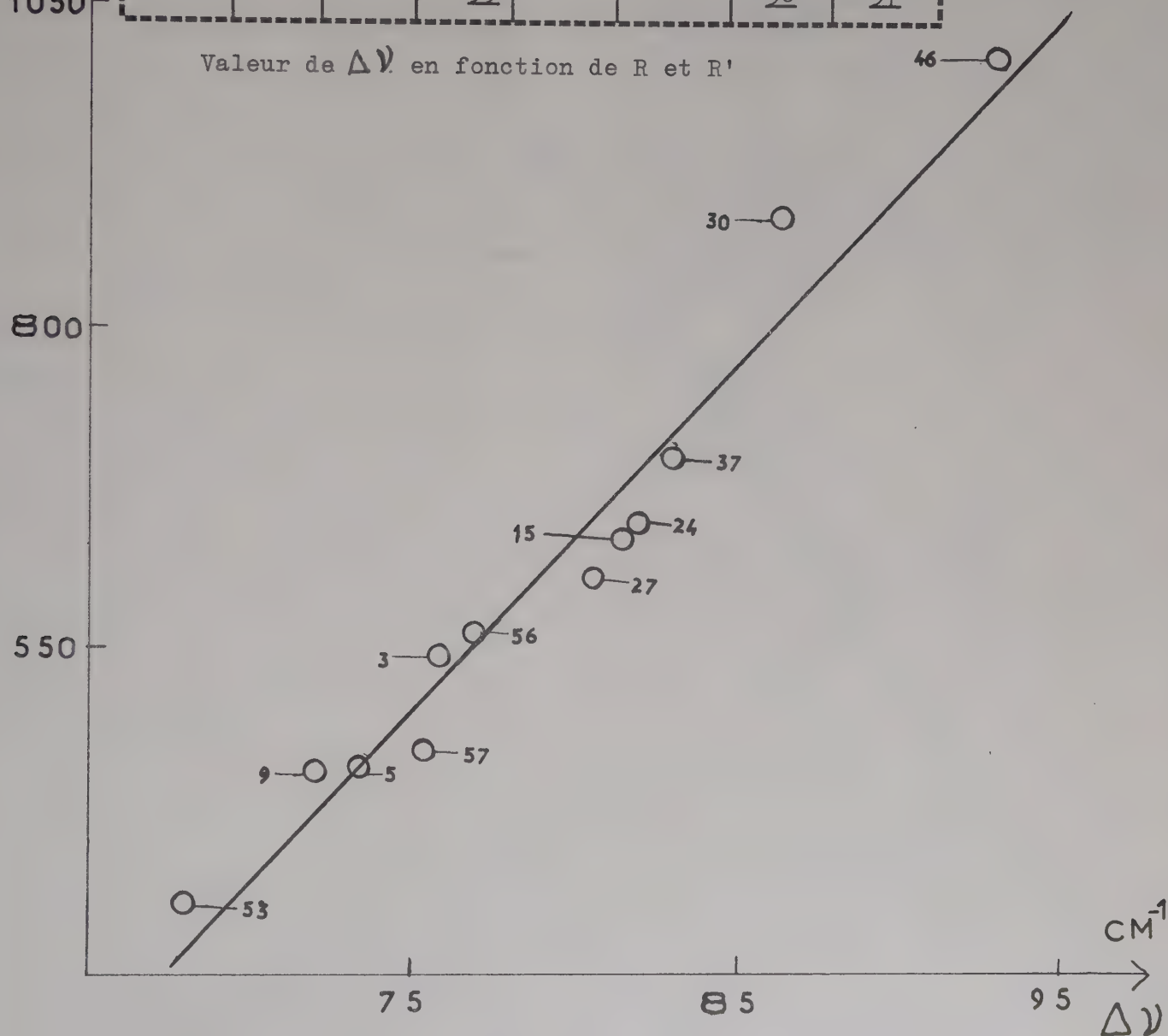


A₇ : variation de $\nu_{1/2}$ en fonction de $\Delta\nu$

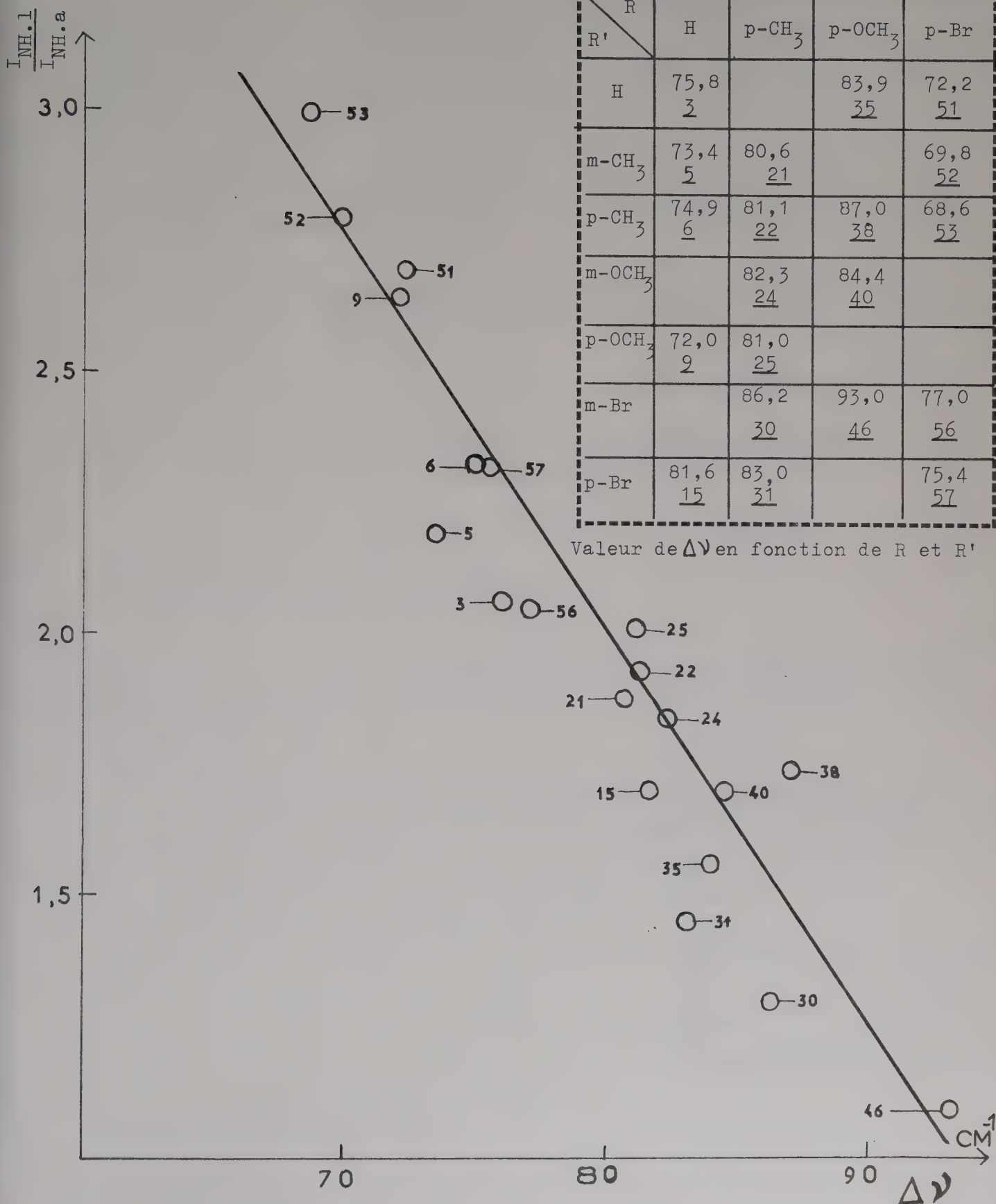
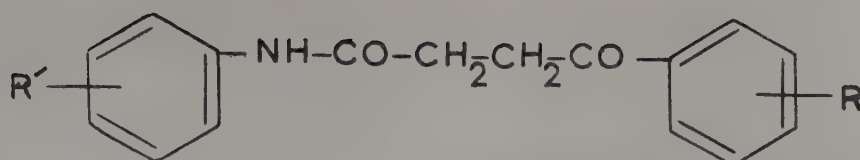


R \ R'	H	m-CH ₃	p-CH ₃	m-OCH ₃	p-OCH ₃	m-Br	p-Br
H	75,8 <u>3</u>	73,4 <u>5</u>			72,0 <u>9</u>		81,6 <u>15</u>
p-CH ₃		80,6 <u>21</u>		82,3 <u>24</u>		86,2 <u>30</u>	83,0 <u>31</u>
p-OCH ₃						93,0 <u>46</u>	
p-Br			68,6 <u>53</u>			77,0 <u>56</u>	75,4 <u>57</u>

Valeur de $\Delta\nu$ en fonction de R et R'



A₈ : variation de S en fonction de $\Delta\nu$



A₉ : variation du rapport d'intensité en fonction de $\Delta\nu$

Par contre, la surface S de la bande associée est fonction de l'importance de l'association.

L'existence d'une relation comme A_8 signifie donc que, dans les cas étudiés, plus la liaison est forte et plus l'association est importante. Ce résultat s'explique facilement par le fait que l'encombrement stérique au niveau des atomes associés est du même ordre pour tous ces produits.

Il est confirmé par l'existence d'une corrélation A_9 , entre $\Delta\nu$ et le rapport des intensités, lié à l'importance de l'association.

$$A_9 : \frac{I_{NH \text{ libre}}}{I_{NH \text{ ass.}}} = -0,075 \cdot \Delta\nu + 8,014$$

avec $r = 0,95$, pour 20 points

Pour les relations A_7 , A_8 , A_9 , la probabilité P que la valeur de r soit due au hasard est inférieure à 1%.

e - CALCUL DU ϵ DE LA BANDE NH LIBRE

La molécule étant en équilibre entre la forme ouverte I et la forme fermée II, nous avons cherché à connaître le pourcentage respectif de ces 2 formes.

En utilisant la valeur de ϵ NH libre dans l'équation suivante, il est possible de calculer la concentration C de la forme ouverte.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l \qquad \log \frac{I_0}{I} = \text{densité optique}$$

ϵ = coefficient d'extinction molaire

C = concentration de la forme ouverte

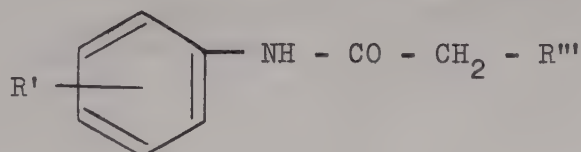
l = épaisseur de cellule en cm.

... / ...

On ne peut calculer le coefficient d'extinction molaire de la bande NH libre que dans les solutions où la forme ouverte existe seule. Mais nous ne pouvions jamais arriver à ce stade avec nos composés, même en introduisant des substituants favorables sur les deux noyaux, car il restait toujours un peu de la forme associée.

Nous avons alors travaillé avec des composés du type III qui ne contiennent pas le groupement C = O cétonique; éliminant ainsi la possibilité de la forme fermée et opérant à grande dilution dans le tétrachlorure de carbone, nous avons pu éviter toute association inter-moléculaire, comme les spectres IR l'ont confirmé.

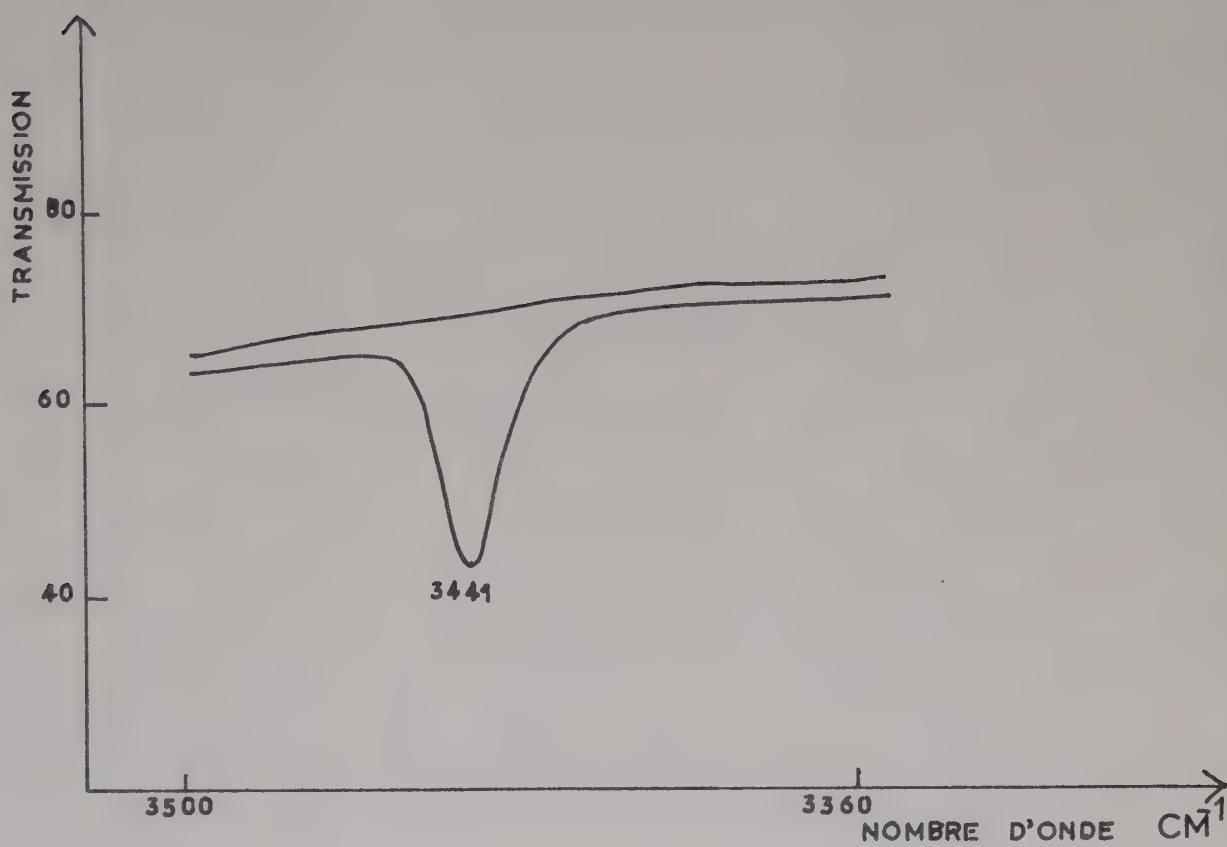
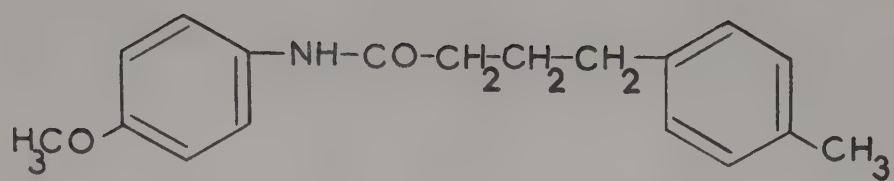
Le coefficient d'extinction molaire du groupe NH dans les différentes amides synthétisées, a été déterminé dans une solution de tétrachlorure de carbone à concentration variable (0,0003 - 0,0001 mole.l⁻¹ et avec une cellule d'épaisseur 9,28 cm; nous avons rassemblé dans le tableau XX les différentes valeurs de ϵ calculées pour les différentes amides, ainsi que la position de la bande ν NH libre.



III

- TABLEAU XXII-

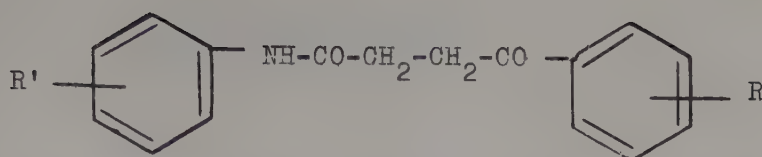
REF.	R'	R'''	ϵ	NH cm ⁻¹
<u>86</u>	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -	109,7	3441,1
<u>87</u>	H	p.CH ₃ C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂	109,7	3442,9
<u>88</u>	p.OCH ₃	p.CH ₃ C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂	109,9	3441,0
<u>89</u>	H	CH ₃ -	109,1	3444,1
<u>90</u>	p.OCH ₃	CH ₃ -	114	3444,2
<u>91</u>	H	CH ₃ - CH ₂	123,4	3445,4
<u>92</u>	p.OCH ₃	CH ₃ - CH ₂	125,4	3444,8



Spectre IR de l'amide 86

Nous avons déjà signalé que la substitution nucléaire des acétanilides n'a qu'un faible effet sur l'intensité du groupement NH (29).

Les résultats montrent en effet que le coefficient d'extinction molaire ϵ du groupe NH libre ne varie pas beaucoup et on peut supposer sa valeur égale à 110. En utilisant cette valeur pour le ϵ de NH libre, dans l'équation précédente, nous pouvons alors calculer approximativement la concentration en mole.l⁻¹ de la forme ouverte. Connaissant la concentration totale de la solution, on peut donc en déduire la concentration de la forme fermée. Nous avons fait ces calculs pour les différentes amides synthétisées précédemment. Nous avons rassemblé tous nos résultats dans le tableau n°XXIII.



REF	R	R'	Concentration: Totale mole.l ⁻¹	Forme ouverte		Forme fermée	
				Concentration mole.l ⁻¹	%	Concentration mole.l ⁻¹	%
<u>3</u>	H	H	2,59 x 10 ⁻⁴	2,059 x 10 ⁻⁴	79,5	0,531 x 10 ⁻⁴	20,50
<u>19</u>	p-CH ₃	H	2,25 x 10 ⁻⁴	1,67 x 10 ⁻⁴	74,2	0,58 x 10 ⁻⁴	25,77
<u>21</u>	p-CH ₃	m-CH ₃	2,252 x 10 ⁻⁴	1,72 x 10 ⁻⁴	76,5	0,527 x 10 ⁻⁴	23,4
<u>22</u>	p-CH ₃	p-CH ₃	2,51 x 10 ⁻⁴	1,94 x 10 ⁻⁴	77,3	0,57 x 10 ⁻⁴	22,64
<u>24</u>	p-CH ₃	m-OCH ₃	2,504 x 10 ⁻⁴	1,943 x 10 ⁻⁴	77,5	0,561 x 10 ⁻⁴	22,4
<u>25</u>	p-CH ₃	p-OCH ₃	2,499 x 10 ⁻⁴	1,974 x 10 ⁻⁴	79,0	0,525 x 10 ⁻⁴	21,00
<u>30</u>	p-CH ₃	m-Br	2,579 x 10 ⁻⁴	1,725 x 10 ⁻⁴	66,8	0,854 x 10 ⁻⁴	33,1
<u>31</u>	p-CH ₃	p-Br	2,116 x 10 ⁻⁴	1,473 x 10 ⁻⁴	69,6	0,643 x 10 ⁻⁴	30,3
<u>35</u>	p-OCH ₃	H	2,40 x 10 ⁻⁴	1,64 x 10 ⁻⁴	68,3	0,76 x 10 ⁻⁴	31,6
<u>37</u>	p-OCH ₃	m-CH ₃	2,507 x 10 ⁻⁴	1,72 x 10 ⁻⁴	68,8	0,782 x 10 ⁻⁴	31,1
<u>40</u>	p-OCH ₃	m-OCH ₃	2,50 x 10 ⁻⁴	1,96 x 10 ⁻⁴	78,3	0,54 x 10 ⁻⁴	21,5
<u>46</u>	p-OCH ₃	m-Br	1,68 x 10 ⁻⁴	0,99 x 10 ⁻⁴	59,1	0,687 x 10 ⁻⁴	40,89
<u>47</u>	p-OCH ₃	p-Br	2,54 x 10 ⁻⁴	1,68 x 10 ⁻⁴	65	0,86 x 10 ⁻⁴	35
<u>51</u>	p-Br	H	2,53 x 10 ⁻⁴	2,31 x 10 ⁻⁴	91,3	0,22 x 10 ⁻⁴	8,69
<u>52</u>	p-Br	m-CH ₃	2,549 x 10 ⁻⁴	2,375 x 10 ⁻⁴	93,5	0,166 x 10 ⁻⁴	6,53
<u>53</u>	p-Br	p-CH ₃	2,519 x 10 ⁻⁴	2,413 x 10 ⁻⁴	95,7	0,106 x 10 ⁻⁴	4,2
<u>56</u>	p-Br	m-Br	2,196 x 10 ⁻⁴	1,737 x 10 ⁻⁴	79,1	0,459 x 10 ⁻⁴	20,90
<u>57</u>	p-Br	p-Br	2,136 x 10 ⁻⁴	1,602 x 10 ⁻⁴	75,0	0,533 x 10 ⁻⁴	24,9
:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres en phase solide et en suspension dans K Br ont été enregistrés sur un appareil UNICAM SP 200.

Dans le cas d'une suspension dans le nujol et l'hexa-chlorobutadiène, ainsi qu'avec le dichlorométhane comme solvant, l'appareil utilisé était un BECKMAN IR 9.

L'étude en solution dans C Cl_4 a été menée avec un appareil BECKMAN IR 18, en double faisceau, et avec une seule cellule de Téflon de 9,28 cm d'épaisseur, les concentrations étaient de l'ordre de $2.10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$.

Pour connaître la concentration des solutions avec une grande précision, les pesées ont été faites à l'aide d'une micro-balance METTLER M5 au millième de milligramme.

Les mesures du rapport des intensités, de $\Delta\nu$ et de $\nu_{\frac{1}{2}}$ ont été faites avec une règle au 1/2000.

La surface S de la bande associée a été déterminée avec un planimètre.

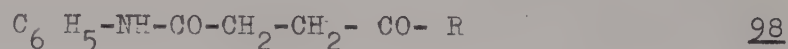
Les divers paramètres ont été mesurés après séparation graphique partielle des ailes des bandes libre et associée.

IIIème PARTIE

ETUDE DES AUTRES AMIDES

A - CAS DES N-ARYLAMIDES γ -SUBSTITUEES PAR UNE FONCTION CETONE ALIPHATIQUE :

Nous avons simplement examiné les deux composés 98 a et 98 b , grâce à des échantillons déjà préparés au laboratoire (7)



98 a : R = CH₃

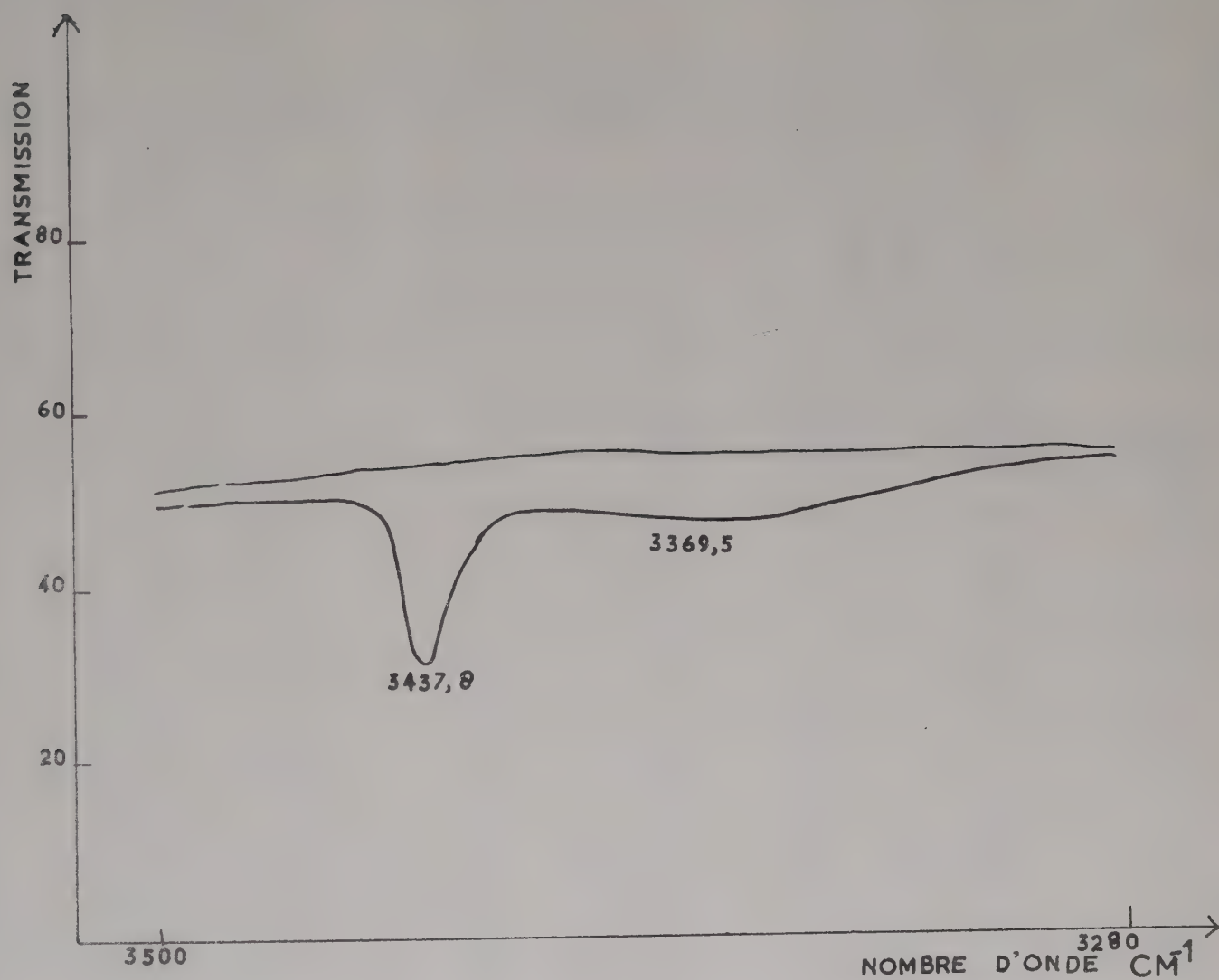
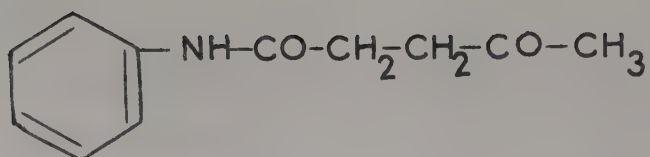
98 b : R = n-C₃H₇

Leurs spectres en solution présentent les mêmes bandes caractéristiques que les composés précédemment étudiés.

	NH libre	NH associée	Rapport d'intensité	$\Delta\nu$
<u>98 a</u>	3437,8	3369,5	2,97	68,3
<u>98 b</u>	3440,5	3362,0	2,85	78,5

Le groupe n-propyle étant plus donneur d'électrons, le composé 98 b présente un $\Delta\nu$ plus grand, et un rapport des intensités plus faible.

Nous n'avons pas poursuivi cette étude, car elle ne semblait pas fournir des résultats différents de ceux déjà acquis dans la partie précédente.



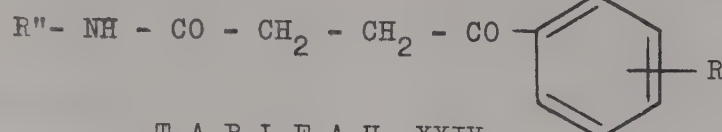
Spectre IR de l'amide 98 a

B - CAS DES N-ALKYLAMIDES γ -CETONIQUES :

1 - En phase solide.

Le tableau XXIV présente les bandes d'absorption caractéristiques de ces amides, les spectres étant enregistrés dans le bromure de potassium .

Ici encore une étude systématique n'est pas possible à cause des interactions intermoléculaires en phase solide.



T A B L E A U XXIV

REF	R	R''	C = O cétone cm ⁻¹	C = O amide cm ⁻¹	Noyau aromatique cm ⁻¹	amide II cm ⁻¹	NH cm ⁻¹
68	H	C ₂ H ₅	1680	1640	1600	1560	3250
69	p-CH ₃	C ₂ H ₅	1680	1645	1610	1560	3250
70	p-CH ₃	n-C ₃ H ₇	1681	1649	1612	1570	3285
71	p-CH ₃	iso-C ₃ H ₇	1680	1640	1605	1558	3250
72	p-CH ₃	n-C ₄ H ₉	1677	1648	1608	1568	3270
73	p-CH ₃	iso-C ₄ H ₉	1682	1644	1609	1562	3270
74	p-CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	1680	1648	1610	1546	3290
75	p-CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	1680	1648	1608	1548	3260
76	p-OCH ₃	CH ₃	1680	1642	1605	1575	3255
77	p-OCH ₃	C ₂ H ₅	1678	1643	1600	1540	3290
78	p-OCH ₃	n-C ₃ H ₇	1680	1658	1608	1575	3240
79	p-OCH ₃	n-C ₄ H ₉	1680	1648	1610	1568	3230
80	p-OCH ₃	iso-C ₄ H ₉	1678	1650	1605	1579	3220
81	p-OCH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	1680	1655	1612	1570	3235
82	p-OCH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	1675	1655	1607	1568	3210
83	p-Br	C ₂ H ₅	1665	1640	1585	1548	3280

2 - En phase liquide.

Nous avons enregistré les spectres dans les mêmes conditions que précédemment et, pour toutes les amides étudiées, on a observé trois bandes : la bande de fréquence la plus élevée est due à l'absorption du groupe NH libre. La fréquence de cette bande varie de 3463 à 3443 cm^{-1} selon le groupe alkyle.

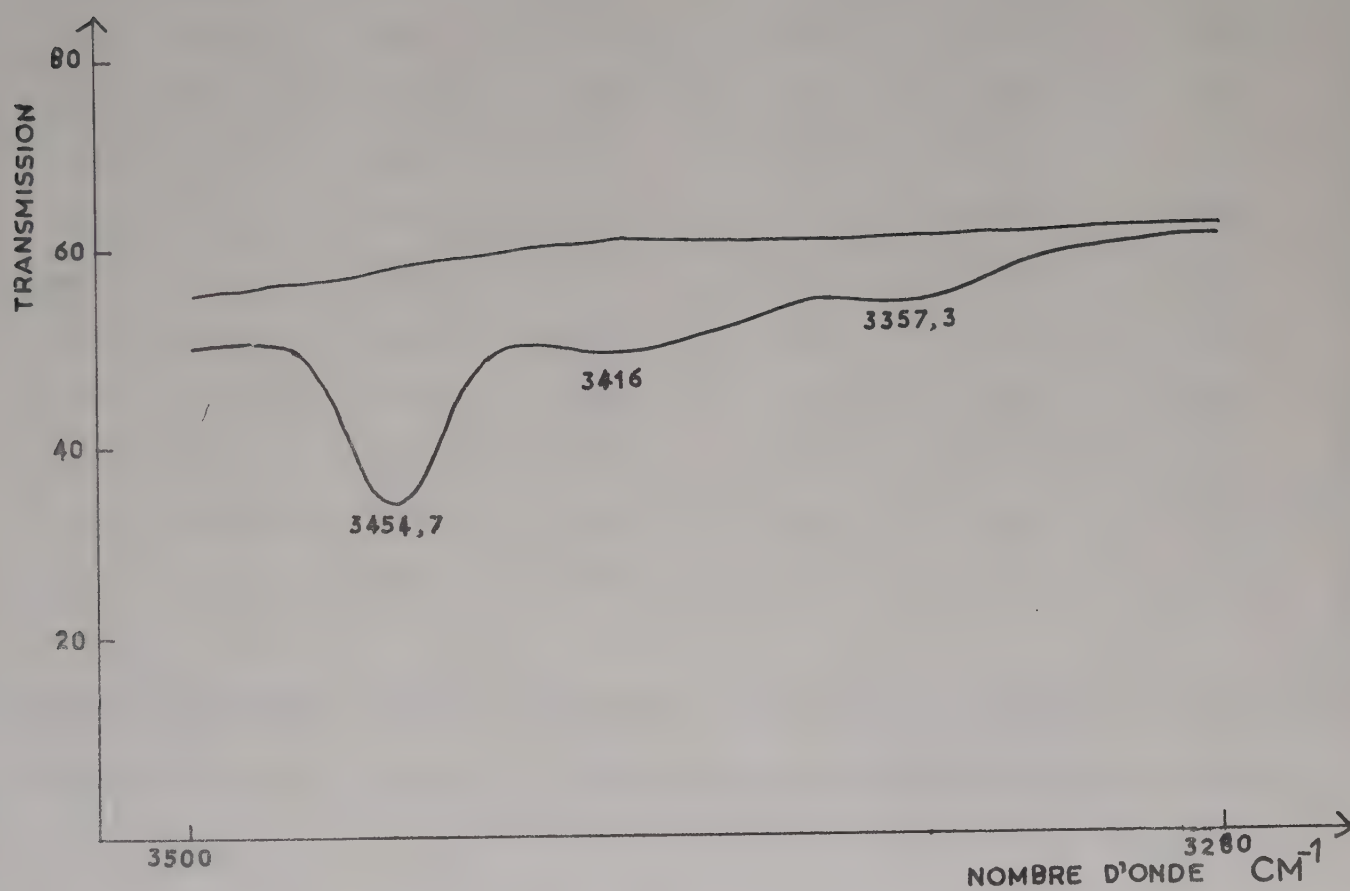
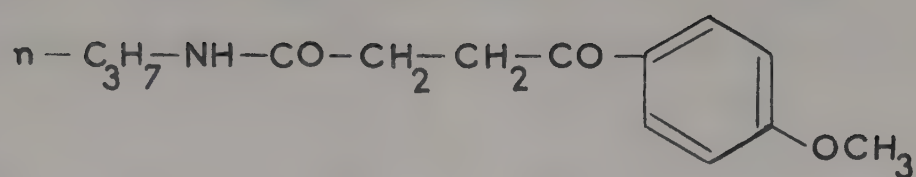
Des déplacements de fréquence similaires de la bande d'absorption NH libre ont été observés pour les N-alkyl acétamides par R.D. Mc Lachlan et R.A. Nyquist (31).

La deuxième bande observée vers 3411 cm^{-1} pourrait provenir d'une interaction du type NH ... π , entre le proton N-H et les électrons π du noyau aromatique. D'après le modèle moléculaire cette hypothèse est vraisemblable. La fréquence de cette bande varie aussi par allongement de la chaîne carbonée de R'', mais le déplacement n'est pas régulier, et on peut donc pas généraliser. Le rapport des intensités varie aussi comme le montre le tableau XXV.

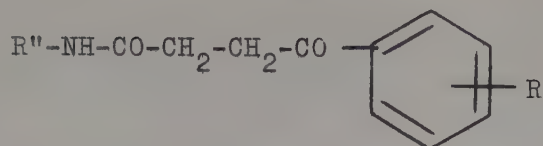
La bande vers 3357 cm^{-1} peut être attribuée à l'association normale du type - NH ... O = C - observée précédemment pour nos produits. Son intensité augmente par allongement de la chaîne carbonée du groupe alkyle. La fréquence mesurée pour ces bandes ne peut pas être précise, car il s'agit de bandes larges et aplaties.

Il faut examiner à part la fréquence et le rapport des intensités des 3 bandes, lorsqu'il s'agit de composés où le substituant N-alkyle est ramifié ou alkyle: dans ce cas, les effets stériques peuvent avoir de l'influence.

Dans tous les cas, la bande vers 3411 cm^{-1} est plus intense que celle vers 3354 cm^{-1} , c'est-à-dire que l'association du type N-H ... O = C est moins importante que celle du type NH ... π



Spectre IR de l'amide 78



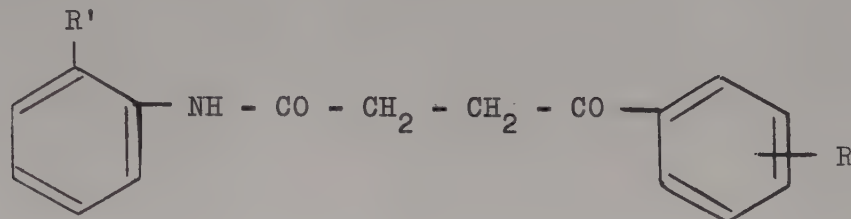
REF	R	R''	NH libre cm ⁻¹	NH associé NH...π cm ⁻¹	$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH...}\pi}}$	NH associé NH...O=C cm ⁻¹	$\frac{I_{\text{NH libre}}}{I_{\text{NH...O=C}}}$
69	p-CH ₃	C ₂ H ₅	3454,3	3409	2,87	3356,11	5,62
70	p-CH ₃	n-C ₃ H ₇	3458,17	3413,9	2,44	3355,6	3,92
71	p-CH ₃	iso-C ₃ H ₇	3443	3400	5,07	3346,9	5,45
72	p-CH ₃	n-C ₄ H ₉	3455,7	3410	2,10	3354,94	2,86
73	p-CH ₃	iso-C ₄ H ₉	3458	3411,5	2,72	3357,3	3,89
75	p-CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	3453,98	3414,7	3,54	3358,2	4,61
76	p-OCH ₃	CH ₃	3463	3421	3,33	3356	6,8
77	p-OCH ₃	C ₂ H ₅	3458,2	3416	2,65	3352,2	4,85
78	p-OCH ₃	n-C ₃ H ₇	3454,7	3416	2,24	3357,3	3,75
79	p-OCH ₃	n-C ₄ H ₉	3453,8	3405	2,26	3354,4	3,30
80	p-OCH ₃	iso-C ₄ H ₉	3461,08	3412,6	2,34	3348,3	3,92
81	p-OCH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ -	3448,27	3403,6	2,63	3343	3,55
82	p-OCH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	3453,5	3396,7	3,14	3359	4,30
83	p-Br	C ₂ H ₅	3456	3418	4,7	*	*

* l'intensité de la bande associée est trop faible pour être mesurée avec précision.

Le substituant R a, sur l'association, des effets semblables à ceux déjà notés dans la précédente partie : un substituant R donneur d'électrons favorise la liaison hydrogène intramoléculaire, alors qu'un substituant attracteur la défavorise : c'est la raison pour laquelle, avec R = p-Br, cette liaison semble très faible. Il en est de même pour l'association NH ... π . Le rapport des intensités augmente alors dans l'ordre : p-CH₃O < p-CH₃ < p-Br. Ceci s'explique par le fait qu'un substituant donneur augmente la densité électronique du noyau aromatique, le rendant plus basique, et facilitant l'association NH ... π . Le rapport des intensités diminue en conséquence. Un substituant attracteur comme p.Br a un effet contraire.

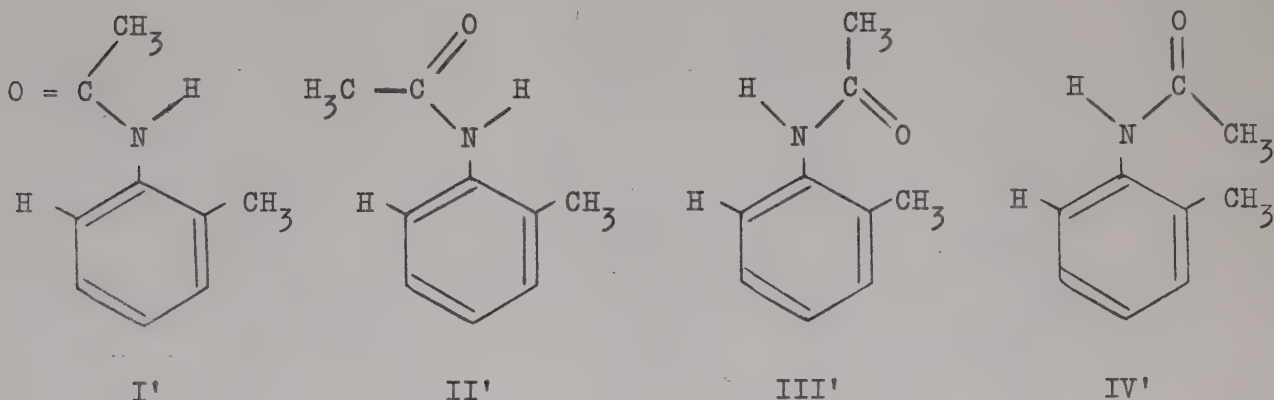
C - CAS DES ARYLAMIDES γ - CÉTONIQUES ORTHO-SUBSTITUÉES.

Ils sont plus complexes en raison des effets stériques et d'interaction intramoléculaire entre les substituants en ortho. Nous avons étudié trois cas où $R' = CH_3$, OCH_3 ou Br à la concentration $2,5 \times 10^{-4}$ mole.l⁻¹ environ.



Cas où $R' = CH_3$:

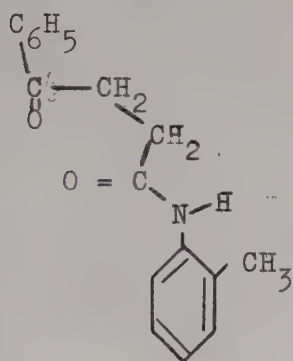
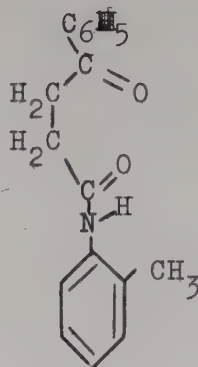
Dans un récent travail, L.K. DYALL et J.K. KEMP (32) ont observé 4 bandes à 3460 cm^{-1} , 3448 cm^{-1} , 3437 cm^{-1} et 3396 cm^{-1} pour l'o-méthyl acétanilide, qui peut avoir les 4 conformations suivantes :



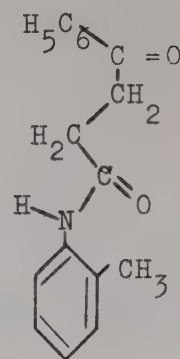
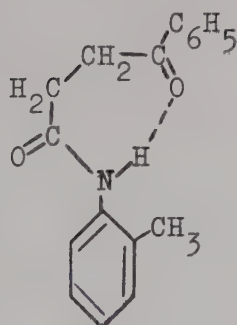
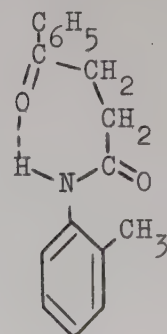
La bande à 3460 cm^{-1} est attribuée à la forme stable amide trans I', le déplacement vers les hautes fréquences étant dû à l'interaction stérique entre le proton et le méthyle en ortho.

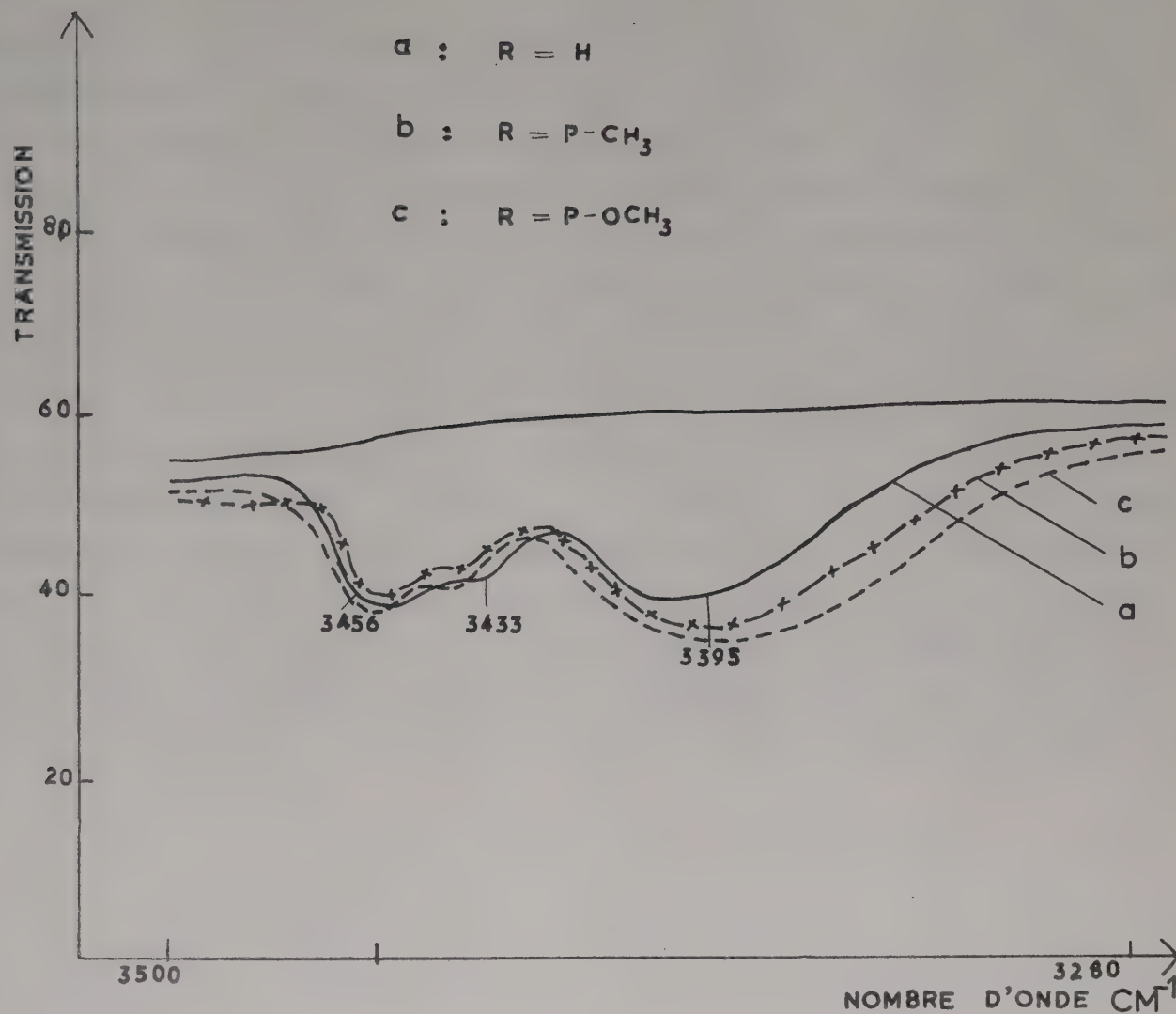
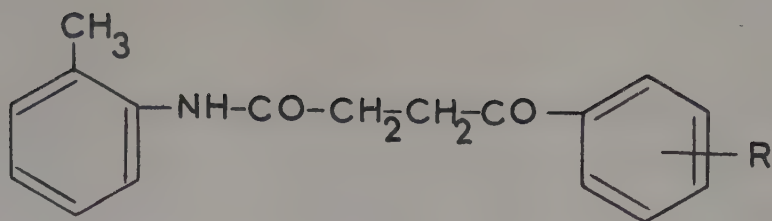
Nous avons étudié les spectres des 3 composés où $R = H, p.CH_3, p.CH_3O$. Dans tous les cas, nous avons observé trois bandes vers 3456 cm^{-1} , 3433 cm^{-1} et 3395 cm^{-1} cette dernière provenant de l'association du type $-N-H \dots O = C$ observée précédemment dans tous nos produits. Les deux autres bandes sont dues à l'absorption γ NH libre, l'une d'entre elles, vers 3456 cm^{-1} , est déplacée vers les hautes fréquences, à cause de la répulsion intramoléculaire entre le proton N-H et le groupe méthyle. La deuxième bande à 3433 cm^{-1} est due à une autre conformation. Des absorptions du même type ont été déjà observées par F.GODDU (33) avec les *o*-*t*-butyl phénols.

En général dans une liaison amide $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} = \text{N} \end{array}$, les conformations les plus stables sont celles où les groupements $C=O$ et $N-H$ sont en trans, par rapport à l'axe $C - N$ (21,34,35). De plus dans notre cas le modèle moléculaire montre qu'une conformation cis, telle que IV, n'est pas possible. Par analogie avec l'étude de DYALL et KEMP, la bande observée à 3456 cm^{-1} peut donc être attribuée à la forme trans I', et la bande à 3433 cm^{-1} à l'une ou l'autre des conformations II' et III'.

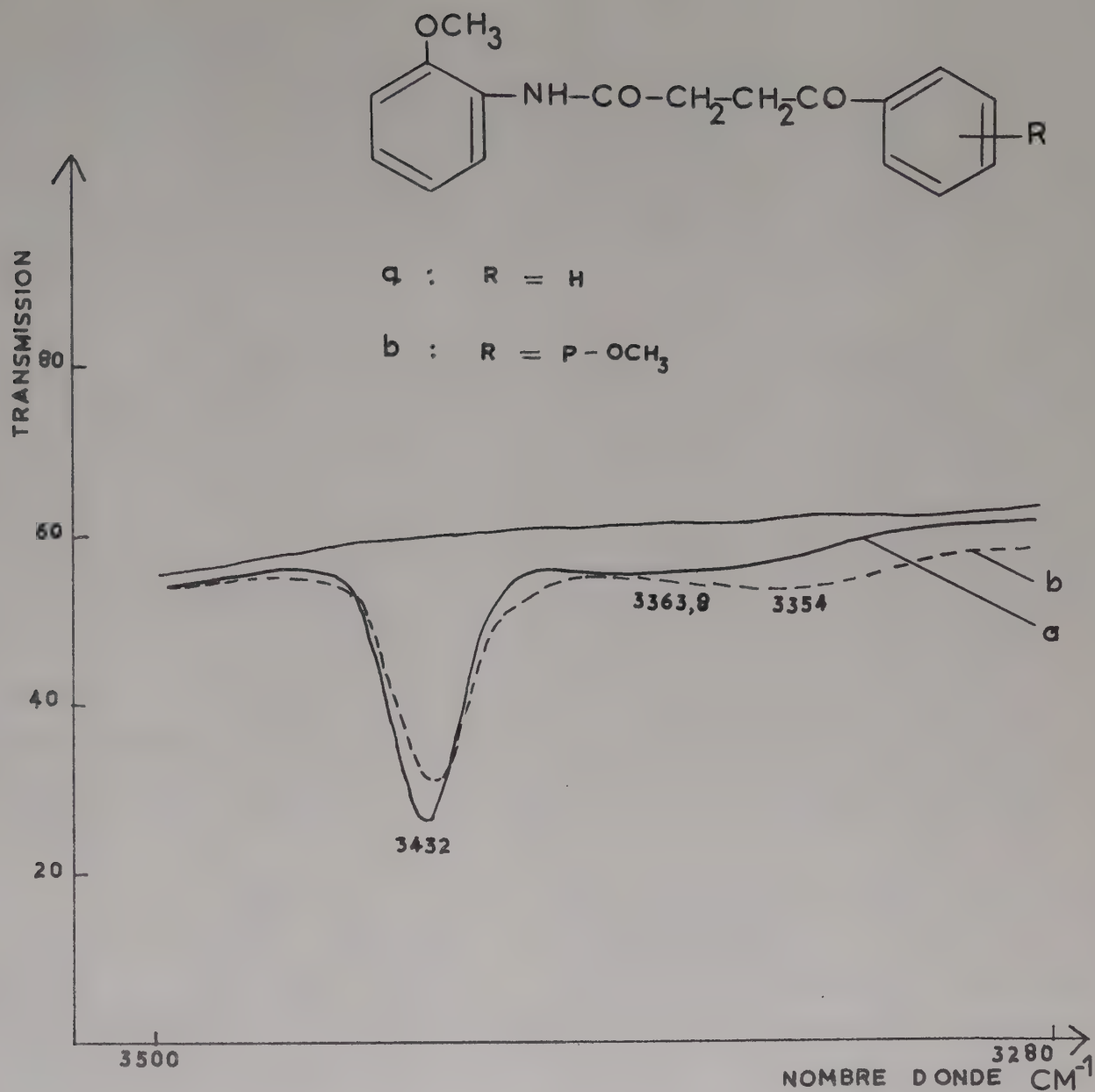
Forme ouverte I'_A

II'

Forme ouverte III'_AForme fermée I'_BForme fermée III'_B



Spectre IR des amides 4 20 et 36



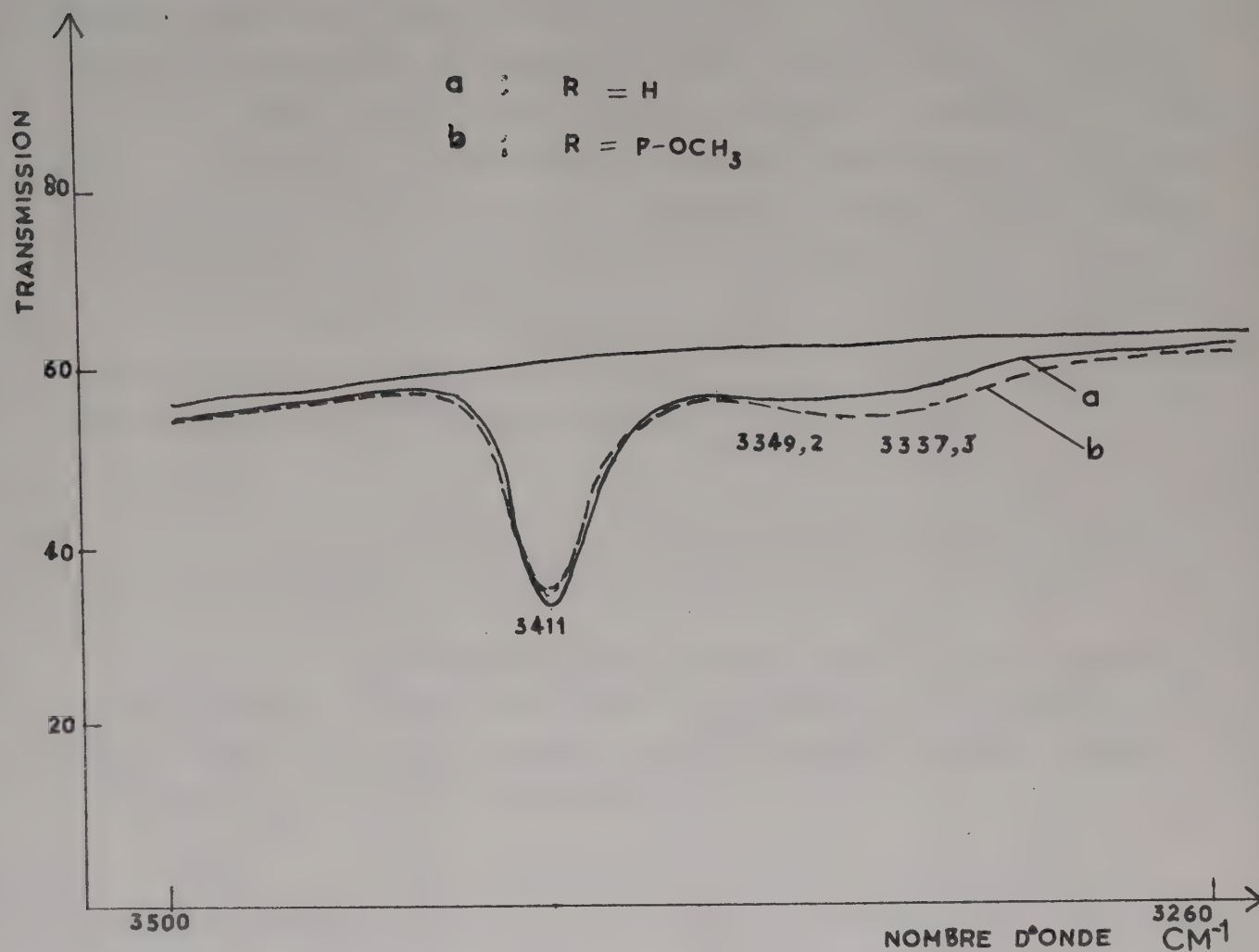
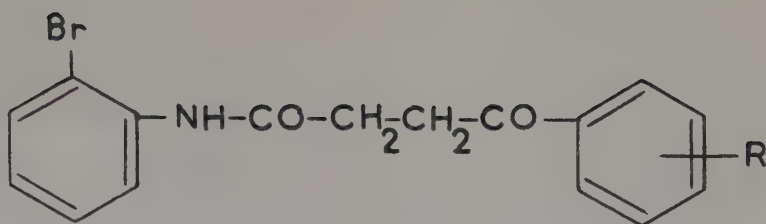
Spectre IR des amides 7 et 39

Cas où $R' = Br$: Nous avons étudié également les spectres des trois composés où $R = H$, $p.CH_3$ ou $p.OCH_3$. Dans les trois cas nous avons observé une bande fine vers 3411 cm^{-1} et une autre large peu intense vers $3349,2\text{ cm}^{-1}$ pour $R = H$, 3343 cm^{-1} pour $R = p.CH_3$, et $3337,3\text{ cm}^{-1}$ pour $R = p.CH_3O$. Nous observons ainsi que le $\Delta\nu$ augmente dans l'ordre $H < p.CH_3 < p.OCH_3$ et l'intensité de la bande associée augmente aussi dans le même ordre.

Quand nous avons Br en position méta ou para sur le même noyau aromatique et non en ortho, la bande associée due à la liaison hydrogène $N - H \dots O = C$ est beaucoup plus forte, comme nous l'avons observé précédemment. La décroissance de l'association $N - H \dots O = C$, pour $R' = o.Br$ est due au fait que la plupart des protons NH sont engagés dans l'interaction avec un groupe électronégatif, comme Br , qui donne naissance à la bande vers 3411 cm^{-1} . Le déplacement de fréquence de 3440 cm^{-1} (bande d'absorption NH libre) à 3411 cm^{-1} est en général une mesure de la force d'interaction entre les groupes en ortho mais D.A.K. Jones (36) a montré récemment, pour les o-halogéno phénols, que $\Delta\nu$ ne peut pas être considéré comme une mesure de la force de la liaison hydrogène quand les groupements qui sont en cause ne sont pas libres de prendre des conformations et distances préférentielles.

Nous avons remarqué que les bandes d'interaction $NH \dots O$ dans le cas où $R' = OCH_3$ et $NH \dots Br$ dans celui où $R' = Br$ sont pratiquement de même largeur comme il a déjà été observé par Baker (réf. 37) pour les o-halophénols : la largeur mesurée à demi-hauteur varie de 20,9 à $21,7\text{ cm}^{-1}$ pour les 6 amides étudiées.

Le $\Delta\nu$ observé pour les composés où $R' = Br$ (29 cm^{-1}) est plus grand que pour les composés où $R' = OCH_3$ (8 cm^{-1}) ce qu'on pourrait attribuer à la grosseur de l'atome électronégatif intervenant dans l'interaction : si l'atome est plus volumineux, il s'approche davantage du proton pour former la liaison hydrogène.



Spectre IR des amides 13 et 45

D - CAS DE LA SERIE INSATUREE :

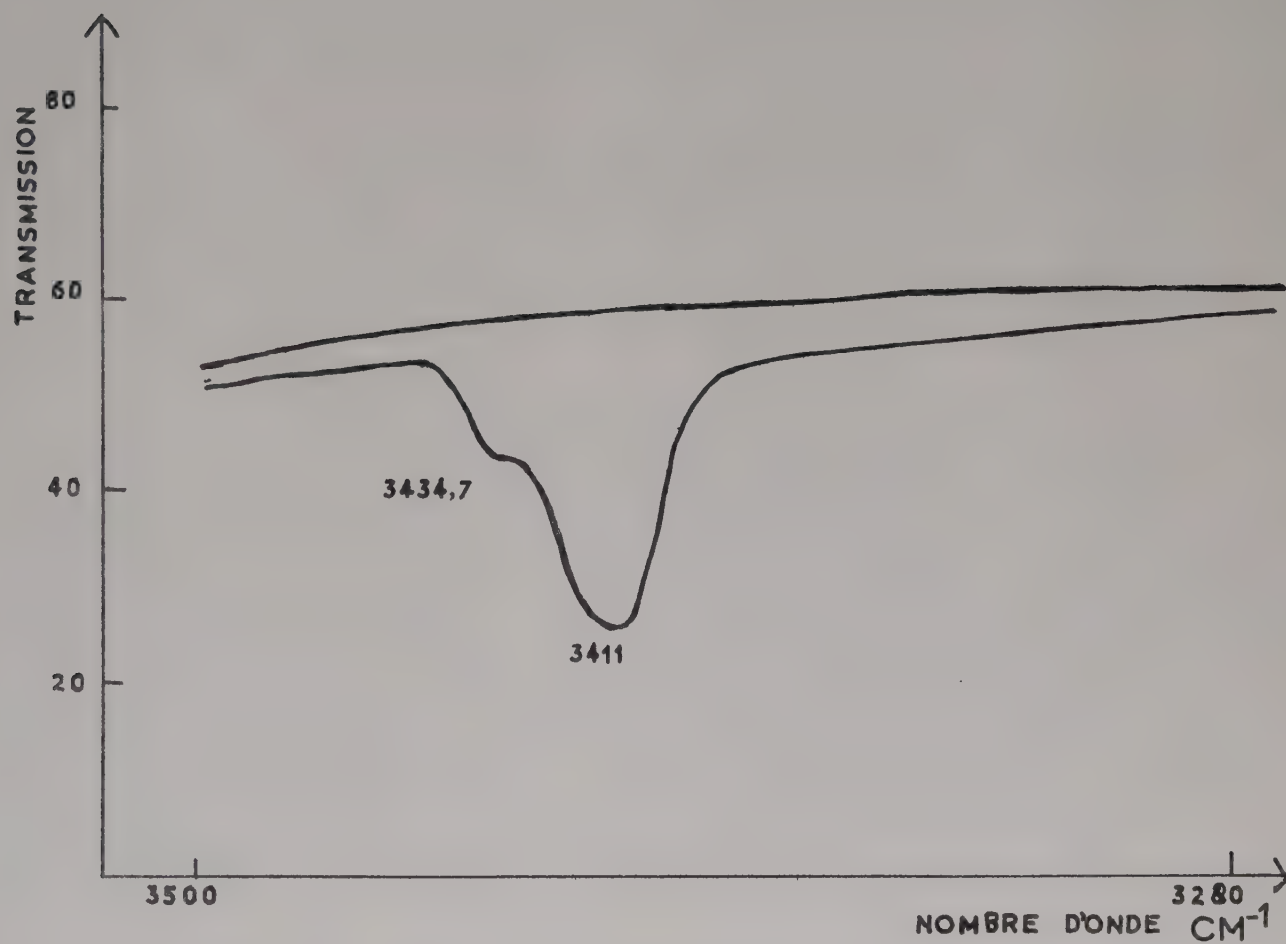
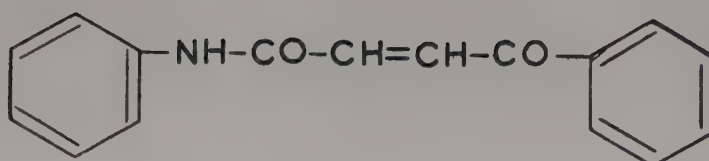
Nous avons élargi notre travail à la série insaturée pour étudier l'effet de la double liaison de la chaîne sur la liaison hydrogène $-N-H..O=C-$. Dans la série que nous venons de voir, la libre circulation des électrons est empêchée à cause de la présence du groupement $-CH_2-CH_2-$ dans la molécule; il était donc possible d'étudier individuellement l'effet des différents substituants sur les deux noyaux. En introduisant dans la molécule une double liaison qui permet la libre circulation d'électrons due à l'effet mésomère, il devient difficile d'étudier l'effet individuel des substituants sur la polarisabilité des groupements $N-H$ et $C=O$ cétonique, qui est finalement responsable de l'importance de la liaison hydrogène. Mais de toute façon, on peut étudier l'effet total des substituants sur la liaison hydrogène intramoléculaire.

D'autres changements peuvent provenir de la rigidité de la double liaison qui impose à la molécule une nouvelle conformation.

Des mesures ont été faites dans les mêmes conditions que précédemment : nous avons utilisé des solutions de concentration $2,5 \cdot 10^{-4}$ mole.l⁻¹, dans le tétrachlorure de carbone en nous limitant au domaine 3200-3500 cm⁻¹ (absorption NH).

Nous avons observé deux bandes : vers 3434,7 cm⁻¹ et 3411 cm⁻¹. L'intensité de la bande à 3411 cm⁻¹ est beaucoup plus prononcée que celle de la bande à 3434,7 cm⁻¹ qui apparaît comme un épaulement. La bande vers 3434,7 cm⁻¹ pourrait être attribuée à la bande d'absorption NH libre, bien qu'elle soit à plus basse fréquence que pour la série précédente (3440 cm⁻¹) et la bande vers 3411 cm⁻¹ à l'absorption NH associée. Le $\Delta\nu$ pour ces deux bandes est de 23,7 cm⁻¹, plus petit que la valeur de $\Delta\nu$ précédente où le $\Delta\nu$ est de l'ordre de 70 cm⁻¹.

... / ...



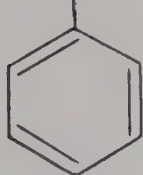
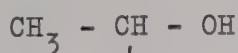
Spectre IR de l'amide 96a

Nous avons alors supposé que dans ces molécules l'association n'est pas du type $\text{NH} \dots \text{O}=\text{C}$. Ceci est d'ailleurs évident si on considère le modèle moléculaire : la molécule devient rigide à cause de la présence de la double liaison et le groupement CO ne s'approche pas assez du groupement NH pour former la liaison interne. Il est bien connu de plus que la molécule a une configuration trans qui est la structure la plus stable des acides aryl-4 oxo-4 butène-2 oïques et de leurs dérivés : chlorures d'acides et amides (17,18).

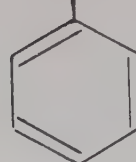
Le modèle moléculaire montre que le proton NH s'approche davantage de la double liaison. La bande d'absorption observée vers 3411 cm^{-1} pourrait alors être attribuée à une interaction entre le proton NH et les électrons π de la double liaison.

Ces dernières années on a beaucoup étudié des interactions du même type : $\text{OH} \dots \pi$ éthylénique (38,39,40) $\text{OH} \dots \pi$ noyau aromatique (41,42,43) $\text{OH} \dots \pi$ groupe cyano (44); $\text{NH} \dots \pi$ oléfines (45); $\text{NH} \dots \pi$ noyau aromatique (46,47). Le $\Delta\nu$ observé est de l'ordre de 10 cm^{-1} à 80 cm^{-1} .

Nous avons déjà signalé que l'intensité de la bande associée est plus forte que celle de la bande NH libre et il est bien probable que seule une faible proportion des groupes NH n'est pas en interaction avec les électrons π . Des résultats similaires ont été observés pour le phényl-1 éthanol (38) où les auteurs ont observé un $\Delta\nu$ de 10 cm^{-1} et ont trouvé l'intensité de la bande associée beaucoup plus grande que l'intensité de la bande libre. Par contre, pour le phényl-2 éthanol, la bande d'absorption OH libre est plus intense, malgré la grande valeur de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ (28 cm^{-1}) montrant que la liberté de rotation joue un rôle "clé" dans le degré d'association.



phényl-1 éthanol



phényl-2 éthanol

Des travaux récents sur les Allyl phénols montrent que le $\Delta\nu_{OH}$ dépend : de la basicité de la liaison éthylénique et de la configuration géométrique autour des groupements en cause. La valeur observée dans nos produits est de $23,7 \text{ cm}^{-1}$, ce qui indique une association moyennement forte.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les conditions opératoires et la détermination des mesures sont les mêmes que celles indiquées à la fin de la précédente partie.

C O N C L U S I O N

Nous avons d'abord réalisé la synthèse d'un grand nombre d'amides γ -cétoniques, dont la plupart étaient nouvelles. L'étude infra-rouge en solution très diluée de ces composés a permis de mettre en évidence diverses sortes d'interaction intramoléculaire.

Les amides du type $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ar}'$ peuvent exister soit sous forme "libre" linéaire, soit sous forme "associée" fermée, en raison d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre le NH et le CO cétonique. Les substituants placés en méta ou en para sur les noyaux Ar et Ar' influent sur cette association, et nous avons étudié qualitativement leurs effets sur divers paramètres, tels que le rapport des intensités de la bande NH libre à la bande NH associée, ainsi que la distance $\Delta\nu$ entre ces deux bandes, ou encore la largeur à demi-hauteur $\nu_{1/2}$ et la surface S de la bande associée. Des relations satisfaisantes ont été trouvées entre ces paramètres et les constantes σ de Hammett. Par ailleurs, les substituants du noyau Ar ont une influence plus prononcée que ceux du noyau Ar'.

Si Ar est remplacé par un groupe alkyle, on observe les mêmes phénomènes.

Par contre, si c'est Ar' qui est remplacé par un groupe alkyle, on observe en plus de l'association précédente $\text{NH} \cdots \text{O} = \text{C}$ une interaction du type $\text{NH} \cdots \pi$ avec les électrons π du noyau Ar.

Dans le cas de dérivés substitués en ortho sur le noyau Ar', l'association $\text{NH} \cdots \text{O} = \text{C}$ existe toujours, mais d'autres phénomènes apparaissent. Il faut tenir compte alors de l'effet de répulsion stérique, et de l'attraction possible entre l'hydrogène du NH et les électrons libres du substituant en ortho.

Avec les amides de la série insaturée, la double liaison impose une structure rigide à la molécule. L'association $\text{NH} \cdots \text{O} = \text{C}$ ne peut exister, car ces groupes d'atomes sont trop éloignés l'un de l'autre. Par contre, le spectre infra-rouge révèle la présence d'une interaction du type $\text{NH} \cdots \pi$, avec les électrons π de la double liaison.

Le but de ce travail n'était pas de faire une étude complète et quantitative des phénomènes observés, ce qui aurait nécessité plus

de temps et de compétence. Nous avons simplement voulu mettre en évidence et essayer d'identifier les diverses sortes d'interactions intramoléculaires qui existent dans les amides γ -cétoniques.

Nous pensons qu'il serait intéressant maintenant d'étendre ce travail, par exemple, en étudiant l'effet de l'allongement ou de la substitution de la chaîne méthylénique sur la liaison hydrogène intramoléculaire. On pourrait de même examiner les effets de substituants sur l'interaction $\text{NH} \dots \pi$ en série insaturée.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- 1 - N.H. CROMWELL et K.E. COOK - J. amer. chem. Soc., 1958, 5, 4573.
- 2 - K.E. SCHULTE et J. REISCH - Archive der Pharmazie., 1959, 292, 125.
- 3 - R. LUKES et Z. LINHARTOVA - Coll. Czech. Comm., 1960, 1, 502.
- 4 - W.I. AWAD, F.G. BADDAR, M.A. OMARA et S.M.A.R. OMRAN - J. chem. Soc., 1965, 2040.
- 5 - A. QUEEN et A. REIPAS - J. chem. Soc., 1967, 4 , 245.
- 6 - R. CHIRON et Y. GRAFF - Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, [10], 3715.
- 7 - R. CHIRON et Y. GRAFF - Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, [2], 575.
- 8 - C. LAWRENCE et R. CHIRON - C.R. Acad. Sci., 1969, 268, 279.
- 9 - R. CHIRON et Y. GRAFF - Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, sous presse.
- 10 - E. WALTON - J. chem. Soc., 1940, 438.
- 11 - Organic Synthèse, collective volume II, 9ème édition, wiley and Sons, NEW-YORK, 1959, 499.
- 12 - Organic Synthèse, collective volume II, 9ème édition, wiley and Sons, NEW-YORK, 1959, 569.
- 13 - A. RAHMAN, M.O. FAROOQ - Chem. Ber., 1953, 86, 945.
- 14 - R.J. DEFEO, P.D. STRICKLER - J. org. Chem., 1963, 28, 10, 2915.
- 15 - A.P. de JONGE, B. VAN DER VEN, W. DEN HERTOOG - Rec. trav. chim., 1956, 75, 5.
- 16 - J.G. CANNON, G.L. WEBSTER - J. amer. pharm. Assoc., 1953, 42, 740.
- 17 - R.E. LUTZ - J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 3405.
- 18 - R.E. LUTZ et G.W. SCOTT - J. org. chem., 1948, 13, 284.
- 19 - S. MIZUSHIMA et Coll. - J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 1330.
- 20 - S. MIZUSCHIMA et Coll - J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 4639.
- 21 - S. MIZUSCHIMA et Coll - J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1863.
- 22 - S. MIZUSCHIMA et Coll - J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 2479.
- 23 - S. MIZUSCHIMA et Coll - J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 6003.
- 24 - S. MIZUSCHIMA et Coll - J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 5357.

- 25 - S. MIZUSCHIMA et Coll- J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1406.
- 26 - S. MIZUSCHIMA et Coll - Spectro. Acta., 1955, 7, 100.
- 27 - R.L. JONES - Spectro. Acta., 1966, 22, 1555.
- 28 - VAN BRANDT, E. DE HOFFMANN, A. BRUYLANTS - Bull. Soc. Chim. Belges., 1966, 73, 782.
- 29 - JONES, FORBES et MOLLER - Canad. J. Chem., 1957, 35, 504.
- 30 - C. LAWRENCE - Thèse, NANTES, 1970.
- 31 - R.D. Mc. LACHLAN et R.A. NYQUIST - Spectro. Acta., 1964, 20, 1397.
- 32 - L.K. DYALL et J.E. KEMP - Spectro. Acta., 1966, 22, 483.
- 33 - ROBERT F. GODDU - J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 4533.
- 34 - S. MIZUSCHIMA et Coll - J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 3490.
- 35 - S. MIZUSCHIMA et Coll - J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5914.
- 36 - D.A.K. JONES et J.G. WATKINSON - J. chem. soc., 1964 p. 2371.
- 37 - A.W. BAKER et W.W.KEADING - J. amer. chem.Soc., 1959, 81, 5904.
- 38 - A.W. BAKER et A.T. SHULGIN - J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 5358.
- 39 - MICHINORI OKI et HIIZU IWAMURA - Bull. chem. Soc. Japon., 1959, 32, 567-70.
- 40 - SHOZO WADA - Bull. chem. Soc. Japon., 1962, 35, 707.
- 41 - W. BECKERING - J. phy. chem., 1961, 65, 206.
- 42 - ZEN ICHI YOSHIDA et EIJI OSAWA - J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 4019.
- 43 - N. MORI, S. OMURA et Y. TSUZUKI - Bull. chem. Soc. Japon., 1965, 38(10),p.1631.
- 44 - N. MORI, SATOSHI OMURA, HIROYUKI YAMAKAWA et YOJIRO TSUZUKI - Bull. chem. Soc. Japon., 1965, 38 (10), 1627.
- 45 - P.V.N. SCHLEVER, D.S. TRIFLAN et R. BACSKAI - J. amer. chem. Soc., 1958,80,6691.
- 46 - MICHINORI OKI et KIYOSHI MUTAI - Bull. chem. Soc. Japon., 1965, 38 (3), 387.
- 47 - MICHINORI OKI et KIYOSHI MUTAI - Bull. chem. Soc. Japon., 1965, 38 (3), 393.
- 48 - CLARK et BELL - Trans. roy. Soc. Canada., 1933, 27, 97.

T A B L E D E S M A T I E R E S

1 - SYNTHESE DES PRODUITS

A - Obtention des N-arylamides -cétoniques	9
Tableau des produits	10
B - Obtention des N-alkylamides -cétoniques	11
Tableau des produits	12
C - N-arylamides de formule III	13
Tableau des produits	14
D - Amides -cétoniques en série insaturée	16
Partie expérimentale	22

2 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES N-ARYLAMIDES -CETONIQUES

- En phase solide	34
- En phase liquide	42
a) Choix des conditions opératoires	42
b) Mesure des paramètres	47
c) Effets des substituants R et R'	53

d) Relations entre les paramètres mesurés et les constantes de Hammett	55
e) Calcul du de la bande NH libre	68
Partie Expérimentale	73

3 - ETUDE DES AUTRES AMIDES

A - Cas des N-arylamides -substituées par une fonction cétone aliphatique	74
B - Cas des N-alkylamides -cétoniques	76
C - Cas des arylamides -cétoniques ortho-substituées	81
Cas ou R' = CH ₃	81
Cas ou R' = OCH ₃	84
Cas ou R' = Br	86
D - Cas de la série insaturée	88
CONCLUSION	93
BIBLIOGRAPHIE	95

